ELEMENTI DI FISICA

LIBRO DI TESTO PER I LICEI

PROPOSTO

DA

ANTONIO RÒITI

Già Professore Ordinario nella R. Università di Palermo
ora nel R. Istituto di Studi Superiori in Firenze.

VOLUME SECONDO.

FIRENZE.
SUCCESSORI LE MONNIER.

1880.

AVVERTENZA.

Mi affretto a ringraziare i miei benevoli Colleghi:

Prof. ADOLFO BARTOLI, dell'*Istituto Tecnico di Firenze*,

Prof. EMILIO BECHI, dell'*Istituto medesimo*,

Prof. CARLO MARANGONI, del *Regio Liceo Dante*,

Prof. ERNESTO PADOVA, della *Regia Università di Pisa*,

Prof. VINCENZO RIATTI, dell'*Istituto Tecnico di Forlì*,

i quali mi hanno indicato alcuni punti del Primo Volume da migliorare in una ristampa. Ringrazio anche que' pochi, che per cortesia mi hanno indirizzato qualche lode. E prego gli altri, molto più numerosi, che hanno trovato *troppo difficile* il mio trattatello, a concedermi di fare le seguenti giustificazioni.

Non ho preteso, e l'ho detto nell'Avvertenza precedente, che il testo riuscisse ameno, e neppure che si potesse leggere a prima vista; perchè, essendomi prefisse l'esattezza e la concisione, mi sentiva inatto ad accompagnarle con facondia ed evidenza. D'altro lato mi pare che un libro di testo non debba contenere la riproduzione di quanto espone il maestro in tutti i minuti particolari: prima perchè richiederebbe tempo soverchio e poca attenzione da parte dello scolare, poi perchè vi scapiterebbe

il decoro dell' insegnante, il cui ufficio scenderebbe a quello di semplice ripetitore. Si conserverà invece l' estimazione dovutagli e la necessaria autorità quando dai giovani sia sentito il bisogno delle spiegazioni sue, quand' egli sia esplicito nel compiere le dimostrazioni accennate appena nel testo e quando sia pronto ad appianare le difficoltà che per avventura gli alunni v' incontrassero anche dopo la sua lezione.

Che sia difficile il libro per le formole di matematica, niuno, spero, vorrà sostenere; perchè all' intelligenza di esse bastano i primissimi rudimenti, e perchè la necessità delle formole nelle scienze esatte dev' essere riconosciuta in universale.

Alcune questioni alquanto sottili e d' importanza puramente scientifica le ho accolte nel libro, è vero, comecchè comprendessi che alla cultura generale non sono indispensabili. Ma ho già dichiarato che me ne rimetto al sano criterio degli egregi professori, affinchè vengano tralasciate in quelle classi, ove possono riuscire indigeste.

Con tutto ciò, se non isbaglio, la causa principale della lamentata difficoltà dovrebb' essere d' ordine diverso. Nel mio trattatello i vari soggetti non hanno quella successione, che venne sanzionata fra noi dal lungo uso dei testi francesi, nè si trovano svolti con quel modo pedantesco, o come ad alcuni piace dire *convenzionalismo*, che è divenuto abituale nelle nostre scuole. Perciò l' insegnante non vi scorge in sulle prime i suoi capisaldi, e dubita che metta conto di spendere un poco di pazienza per seguire nel suo lavoro delle nuove linee, che non vede coincidere coi soliti fili a lui tanto famigliari.

Se così fosse, la difficoltà vera consisterebbe piuttosto nell' usanza del maestro, che nella disposizione del discepolo. E mi confermo in questa opinione ripensando che il libro fu trovato difficile più dai professori provetti

che dai novellini. — Riconosco che quest' argomento è un ferro a due tagli; ma non di meno, se si vuole restringere la critica alla sola questione della difficoltà, si dovrà convenire ch' esso può incoraggiarmi a sperare che la scolaresca, nuova a questa materia e però libera dalla fatica di cambiare il metodo, non trovi lo studio più malagevole per colpa mia.

Per quello che riguarda il presente volumetto mi compiaccio d' esprimere nuovamente la mia riconoscenza al professor Bartoli, il quale è stato tanto buono da leggerlo durante la stampa, e da suggerirmi alcune modificazioni.

Ragioni indipendenti dalla mia volontà hanno impedito di dar compimento al testo prima della apertura delle scuole; ma confido che ciò si verifichi fra qualche mese.

Meano, 15 agosto 1880.

ANTONIO RÒITI.

INDICE.

PARTE TERZA.

Dell' Energia termica.

Capitolo XIII. — *Calore e temperatura.*

Varie specie di energia.......................... §§ 268
Nella combustione l' energia potenziale diventa cinetica. 269
Quantità di calore.................................. 270
Concetto qualitativo di temperatura 271
Termoscopio 272
La temperatura viene misurata provvisoriamente col termometro di mercurio 273
Cautele da usarsi affinchè i termometri sieno concordi. 274–275
Sensibilità e prontezza dei termometri 276
Termometro ad alcool................................ 277
Il termometro ad aria sostituito a quello di mercurio .. 278
Termometri a massimi ed a minimi 279
Termometro differenziale............................ 280

Capitolo XIV. — *Tràsmissione del calore.*

Tre maniere di trasmissione 281
Cenni sull' irraggiamento 282
Conduzione termica e conducibilità.................. 283-284
Conducibilità interna e conducibilità esterna 285-287
Trasmissione del calore nei liquidi.................. 288–289
Trasmissione del calore negli aeriformi 290–291

Capitolo XV. — *Calorimetria.*

Unità assoluta ed unità pratica di calore............§§ 292
Calorimetro a ghiaccio di Lavoisier e Laplace 293
Capacità termica e calore specifico medio 294-296
Calorimetro a ghiaccio di Bunsen.................... 297
Calorimetri ad acqua.............................. 298-299
Il calore specifico dell'acqua varia pochissimo colla temperatura.................................. 300
Calore necessario a fondere il ghiaccio 301
Determinazione dei calori specifici.................. 302-303
Calore specifico vero.............................. 304
Calori specifici dei solidi e dei liquidi.............. 305-307

Capitolo XVI. — *Sorgenti di calore.*

Scaldamento prodotto dal lavoro meccanico........... 308-310
Equivalente dinamico della caloria.................. 311
Determinato dall'attrito e dalla percussione........... 312-314
Calore svolto nel comprimere un gas................. 315-317
Trasformazione del calore in lavoro.................. 318
Nozioni di Termochimica 319-320
Potere calorifico dei combustibili.................... 321
Calore animale e lavoro muscolare.................. 322
Calore solare e sua origine......................... 323-327

Capitolo XVII. — *Dilatazione termica dei solidi e dei liquidi.*

Dilatazione lineare................................ 328
Coefficienti medi di dilatazione 329-330
Problemi relativi alla dilatazione lineare............. 331
Coefficiente vero di dilatazione..................... 332-333
Come vari colla temperatura la dilatazione di alcuni solidi.. 334
Dilatazione cubica e problemi relativi 335-337
Azioni meccaniche della dilatazione.................. 338-339
Compensazione degli orologi 340-341
Dilatazione apparente e dilatazione assoluta.......... 342-343
Misura della dilatazione assoluta del mercurio......... 344
Dilatometro....................................... 345
Termometro a peso 346

Dilatazione di alcuni liquidi .... §§ 347
Massimo di densità dell'acqua 348-349
Peso specifico dell'acqua alle diverse temperature..... 350
Misura della capacità di un vaso..................... 351
Misura della dilatazione cubica dei solidi.............. 352
Variazioni di volume nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido.................................. 353

CAPITOLO XVIII. — *Fusione e solidificazione.*

Contegno diverso dei corpi nel fondersi e nel solidificarsi. 354-357
Soprafusione 358-359
Punti di fusione e di solidificazione.................. 360-361
Influenza della pressione sulla fusione 362-364
Rigelo.. 365
Calorie di liquidità 366-367
Calore di soluzione e di diluizione.................. 368-369
Soluzioni sature e soprasature 370-371
Curve di saturazione e di congelazione delle soluzioni saline.. 372-373
Crioidrati.. 374
Miscugli frigorifici.................................. 375-378
Fusione delle leghe.................................. 379-380

CAPITOLO XIX. — *Il calore negli aeriformi.*

Aeriformi riscaldati a pressione costante, od a volume costante.. 381
Coefficiente di dilatazione a pressione costante......... 382
Coefficiente di tensione a volume costante 383-384
Problemi relativi alla dilatazione dei gas............. 385
Variabilità dei coefficienti di dilatazione 386
Curve isotermiche dei gas 387-388
Descrizione del termometro ad aria e confronto cogli altri termometri.............................. 389-391
Calore specifico a pressione costante.................. 392-393
Calore specifico a volume costante.................... 394-397
Cenni teorici sulla costituzione molecolare degli aeriformi. 398-399
Come dipenda la temperatura dalla forza viva molecolare. 400
Zero assoluto di temperatura dedotto dalle proprietà del gas perfetto.. 401-402
Legge di Avogadro e di Ampère....................... 403-404

CAPITOLO XX. — *Differenze fra liquido, vapore e gas. Vaporizzazione dei liquidi e condensazione degli aeriformi.*

Quali sieno realmente gli aeriformi. Esperienze di Andrews .... §§ 405
Isoterme dell' anidride carbonica 406-408
Aeriforme saturo 409
Temperatura critica 410
Distinzione fra gas e vapore 411
Punti critici di alcuni aeriformi 412
Cenni teorici sulla condensazione degli aeriformi 413
Vaporizzazione nel vuoto 414-415
Tensione dei vapori 416
Tensione di saturazione 417-418
Tavole di Regnault 419
Metodo di Dumas per determinare la densità dei vapori. 420
Metodo di V. Meyer 421
Variabilità della densità dei vapori relativa all' aria 422
Dissociazione 423
Problemi pratici relativi ai vapori 424
Miscugli di vapori e gas 425-427
Evaporazione 428-429
Psicrometro 430
Stato igrometrico 431
Igrometri a condensazione 432
Igrometro chimico 433
Igrometri ad assorbimento 434
Ebollizione 435
Liquidi soprariscaldati 436
Analogia fra l' ebollizione e l' evaporazione 437
Influenza della pressione sul punto d' ebollizione 438-439
Temperatura di ebollizione e tensione del vapore svolto. 440-441
Calefazione 442-443
Distillazione 444
Misura delle calorie di vaporizzazione 445-446
Congelazione prodotta dalla vaporizzazione 447
Vari metodi per liquefare tutti i gas 448-451

CAPITOLO XXI. — *Cenno sulle macchine a vapore e sulla Termodinamica.*

Parti principali di una macchina a vapore 452

Generatori del vapore.......................... §§ 453
Diverse specie di macchine.......................... 454
Descrizione d' una macchina ad alta pressione........ 455
Macchine ad espansione.......................... 456
Macchine a condensazione.......................... 457
Descrizione d' una locomotiva.......................... 458
Calcolo del lavoro di una macchina.......................... 459
Indicatore della pressione.......................... 460
Diagrammi di Watt.......................... 461
Consumo di carbone per cavallo e per ora.......................... 462
Rendimento dei generatori del vapore.......................... 463
Perdite di energia dal generatore all' albero principale. 464
Le due leggi della Termodinamica.......................... 465
Ciclo chiuso di trasformazioni.......................... 466
Ciclo di Carnot.......................... 467
Il ciclo di Carnot è invertibile.......................... 468
Le macchine invertibili danno il massimo effetto utile.. 469
Temperatura assoluta dedotta dalla seconda legge della Termodinamica.......................... 470
Rendimento teorico di una macchina a fuoco.......... 471-472
Altre conseguenze della seconda legge.......................... 473
Degradazione dell' energia.......................... 474

PARTE TERZA.

DELL' ENERGIA TERMICA.

CAPITOLO XIII.

Calore e temperatura.

268. Abbiamo chiamato **energia** l'attitudine a produrre lavoro (115), ed abbiamo messo in evidenza come un corpo possa avere due specie d'energia: la *potenziale*, o *di posizione*, e la *cinetica*, o *di moto*. La neve, che è in cima ad una montagna, possiede un'energia potenziale, che non ha quella delle pianure: e formando la valanga, che rotola giù pei fianchi del monte, la sua energia cambia di specie, si converte in forza viva.

Le varie forme d'energia si possono classificare anche a seconda dei corpi che le posseggono: così abbiamo parlato per l'addietro (99) di energia visibile, perchè era propria di masse aventi dimensioni paragonabili col corpo umano, o molto maggiori, come gli astri; ed abbiamo fatto cenno altresì dell'energia molecolare: derivante dalle forze di coesione se potenziale, come nel caso delle molle; oppure derivante dalla velocità delle molecole se cinetica, come nel caso degli aeriformi (251). Analogamente si potrebbe fare una classe distinta dell'energia atomica, cui presiedono le

forze cosiddette di affinità chimica (131). Ma si può anche raccogliere insieme l'energia cinetica delle molecole con quella degli atomi nell' unica denominazione di **energia termica.** E prima d'ogni altra cosa giustificheremo questa locuzione.

269. Quando vogliamo riscaldare qualche cosa, ricorriamo comunemente alla **combustione del carbone**, cioè alla combinazione chimica del carbonio coll' ossigeno dell' aria; giacchè il carbone, prescindendo dalle impurità che danno luogo alle ceneri, è costituito da quella stessa sostanza semplice detta carbonio, che costituisce il diamante. Bruciando completamente il carbonio nell' ossigeno, si ottiene per prodotto l'anidride carbonica: il cui peso è uguale precisamente alla somma de' pesi del combustibile e del comburente.

Prima della combinazione chimica era attiva fra gli atomi di ossigeno e di carbonio quella forza, che abbiamo chiamata affinità chimica, e che dobbiamo ammettere intensissima a piccole distanze, ma rapidamente decrescente a distanze maggiori. Gli atomi eterogenei erano adunque fra loro in condizioni analoghe a quelle d'un grave rispetto alla terra: erano sollecitati ad avvicinarsi, avevano cioè una certa energia potenziale, che si dev' essere trasformata in energia di moto quando si sono precipitati gli uni sugli altri all' atto della combustione.

Considerando il processo sotto quest' aspetto, vien subito in mente che il riscaldamento prodotto dalla combustione sia appunto la manifestazione di cotale forza viva molecolare originata dall' energia potenziale, che avevano le due sostanze prima di unirsi. Vedremo in seguito come questa induzione sia conforme al vero, e come convenga chiamare energia calorifica, o termica, l'energia cinetica delle molecole e degli atomi.

270. Intanto, senza bisogno di pronunciarci definitivamente intorno alla causa che desta in noi le sensazioni del caldo e del freddo, e che chiamiamo **calore**, metteremo in chiaro che è una grandezza suscettiva di misura. Infatti è evidente che bruciando in condizioni identiche 2^{gr} di car-

bonio, si debba ottenere una doppia quantità di calore che non bruciandone uno solo: e si capisce come, anche senza sapere che cosa sia veramente il calore, se ne possano mettere in giuoco delle quantità in rapporti prestabiliti.

Il calore svolto dalla combustione, oltre che eccitare i nostri nervi, produce altri effetti svariatissimi: fa cambiare il volume dei corpi (9), ne fa cambiare lo stato d'aggregazione (3), determina delle azioni chimiche di composizione e scomposizione ec.

Un grammo di carbonio, bruciando completamente, svolge tanto calore (321) da scaldare 8^{Kg} d'acqua da 0° ad 1° del termometro centesimale (11). E, se la medesima quantità di calore viene somministrata al ghiaccio fondente (301), si osserva che non ne muta la temperatura, ma semplicemente ne squaglia 100^{gr}.

Convenendo di assumere come unità quella quantità di calore, che si richiede a riscaldare da 0° ad 1° un chilogramma d'acqua, e dandole il nome di **caloría**, diremo che 1^{gr} di carbone bruciando completamente svolge 8 calorie, che per fondere 1^{Kg} di ghiaccio senz'alterarne la temperatura sono necessarie 80 calorie.

271. Prima di andare avanti è prudenza intenderci chiaramente intorno al significato della parola **temperatura.** È questa la locuzione scientifica che corrisponde nel linguaggio famigliare ai vocaboli: ardente, caldo, tepido, fresco, freddo, assiderante; vocaboli usati per denotare la proprietà che hanno certi corpi di riscaldare o raffreddare i corpi vicini, ossia di cédere o di sottrarre calore. Diremo adunque che due corpi sono alla stessa temperatura qualora, messi in contatto, non si scambiano del calore: il che si potrà riconoscere osservando minutamente se non variano i loro volumi. Diremo all'incontro che di tre corpi quello ha una temperatura intermedia fra gli altri, il quale riceve calore dal primo e ne cede al terzo. — Così potremmo disporre i corpi per ordine decrescente di temperatura, analogamente a quanto si è stabilito per avere un criterio della durezza dei vari solidi (4).

Ma nel fare questa scala di corpi via via meno caldi,

non ci affideremo al senso del tatto, che ci condurrebbe in gravi errori: ci potrebbe far giudicare, per esempio, più freddo il ferro che il legno quantunque alla stessa temperatura, perchè il calore sottratto alla mano si porta nel ferro più rapidamente nelle parti lontane; ed all'incontro ci farebbe ritenere il ferro più caldo del legno, se entrambi ad una stessa temperatura, ma più alta di quella della mano. A mettere in guardia contro la fallacia del senso si cita anche l'esperienza di tuffare nell'acqua di un medesimo recipiente le due mani, che prima si sieno tenute in due ambienti a temperatura diversa: quella che era al caldo proverà la sensazione del freddo, e accadrà l'opposto dell'altra che prima era raffreddata. Analogamente, entrando in una cantina, proviamo tepore l'inverno e frescura l'estate, quantunque il sottosuolo ad una certa profondità abbia têmperie costante.

Veduta così la necessità di ricorrere ad altri mezzi, la prima idea che s'affaccia alla mente è quella, già accennata, di osservare la variazione di volume dei due corpi messi a contatto. Se non che questo metodo sarebbe il più delle volte malagevole, e talora potrebbe condurre in errore, essendovi dei casi, come per l'acqua fra 0° e 4°, nei quali il riscaldamento produce contrazione anzichè dilatazione (348).

272. Non rimane adunque altro scampo che di adoperare un corpo solo, il quale serva di paragone e sodisfi all'unica condizione di dilatarsi ogni volta che riceve nuove quantità di calore. A questo corpo daremo il nome di **termoscopio** e potremo sceglierlo ad arbitrio. Posto il termoscopio in contatto di un primo corpo *A*, se non darà indizio di variazione, diremo che si trovava già alla stessa temperatura di *A*. Se si dilata, vorrà dire che prima era a temperatura più bassa; e se si contrae, che era più caldo. Dopo un contatto sufficientemente lungo il volume del termoscopio rimarrà costante, indicando che si è messo in *equilibrio di temperatura* col corpo da esplorare.

E qui giova avvertire che la temperatura finale di questo sarà diversa in generale dalla primitiva, a motivo del calore scambiato col termoscopio.

Posto ora il termoscopio in contatto col corpo *B*, se lo vedremo dilatarsi, dovremo dire che la temperatura di *B* è più elevata di quella di *A*. E così potremo proseguire per tutti gli altri corpi da ordinare per temperature decrescenti: non dimenticando che li avremo ordinati a seconda delle loro temperature *finali*.

273. Con siffatto artifizio non saranno possibili gli equivoci; ma non sarà nemmeno possibile determinare di quanto sieno fra loro differenti le temperature dei singoli corpi: sarà semplicemente questione di più o di meno; ma la temperatura non sarà ancora una grandezza misurabile, ed esprimibile con numeri.

A tal fine può servire il **termometro a mercurio** da noi già descritto (10).

Si presenta tuttavia la questione se termometri simili e graduati allo stesso modo, ma pieni di olio, acido solforico, glicerina, ec. diano le indicazioni medesime.

L'esperienza ha risposto negativamente. Tutti questi termometri vanno d'accordo nell'indicare la temperatura del ghiaccio fondente e quella del vapore, che si svolge dall'acqua bollente sotto la pressione normale (219); ma segnano dei gradi diversi, quando vengono immersi contemporaneamente in uno stesso liquido a temperatura intermedia. Anzi non si riscontrerà accordo perfetto nemmeno fra due termometri a mercurio, se non siano costruiti colla stessa qualità di vetro.

Verificata questa circostanza, ci troviamo in grave perplessità circa la scelta del termometro; ma ci fermeremo provvisoriamente su quello a mercurio.

274. Intanto, ciò che importa si è che adoperiamo dei termometri fra loro concordi. A tal fine invece di costruirli da noi, determinandone i due punti fissi e dividendo l'intervallo in parti uguali; sarà miglior consiglio, a causa dell'incertezza intorno alla qualità del vetro [1] ed alla purezza del

[1] Ad ogni modo non bisogna esagerar troppo l'influenza delle diverse qualità di vetro; poichè in realtà i vari termometri a mercurio vanno abbastanza d'accordo fino a 100°, e le divergenze non si fanno sentire che a temperature più elevate. Ma in prossimità dei 350° arrivano anche a 10°.

mercurio, o di provvederli da un fabbricante rinomato, oppure di mandarli a Roma all' Ufficio Meteorologico Centrale pel confronto col *termometro normale.*

275. Nell' adoperare un termometro bisogna usare alcune cautele: 1° Immergerlo nella neve che sta squagliandosi per determinare *lo spostamento dello zero*; giacchè si verifica sempre che col tempo il bulbo va scemando di capacità, e quindi il termometro tende a dare indicazioni un poco maggiori. Lo spostamento può arrivare ad 1°; ma se si ha cura di aspettare qualche mese fra la costruzione e la graduazione, esso arriva tutto al più a 0°,2. È chiaro che basta sottrarre lo spostamento dall' indicazione del termometro per avere la temperatura giusta.

2° Oltre a ciò, quando il bulbo rimanga esposto lungamente a temperature elevate, subisce delle variazioni di capacità analoghe a quelle della elasticità susseguente (158). Infatti nel determinare i 100° coll'apparecchio della figura 4 si osserva che il mercurio, dopo essere salito al punto più elevato, scende lentamente per mezz' ora buona, rivelando un aumento di capacità che persiste qualche ora; cosicchè un termometro che sia rimasto a lungo nell' acqua bollente e venga subito dopo circondato di ghiaccio in fusione, dà un' indicazione di circa —0°,4. Per tal motivo nel fare la graduazione si dovrebbe prima determinare il punto fisso superiore, e lasciar passare del tempo avanti di determinare l' altro. Ad ogni modo nelle misure di grande precisione è necessario fare dei lunghi studi preliminari per imparare a conoscere i propri termometri.

3° Il termometro, quand' è in azione, va protetto dai forti cambiamenti di pressione, che alterano la capacità del bulbo. Così nel recipiente della macchina pneumatica segnerebbe meno, nelle profondità del mare più del dovere, se non si chiudesse ermeticamente in una canna di vetro. Per un motivo analogo, che è la pressione idrostatica del mercurio, un termometro graduato verticalmente dovrebbe sempre impiegarsi in posizione verticale.

4° Quando si tratti di determinare la temperatura di un fluido, vi si deve affondare, oltre il bulbo, tutta la colon-

netta di mercurio; e se non è possibile, bisogna correggere le indicazioni come insegnano i trattati speciali.

Ma non dimentichiamo che la preferenza data al termometro di mercurio rimane sempre arbitraria, e che ne faremo uso solamente in via provvisoria. Nulla ci autorizza a ritenere che la differenza di temperatura, per esempio, fra 0 e 50° sia uguale a quella fra 50° e 100°.

276. A seconda dei casi il termometro deve avere due requisiti diversi: la **sensibilità** e la **prontezza**. È sensibile quando dà segno anche di lievi differenze di temperatura, e a tal fine dovrà avere il bulbo molto capace rispetto al cannello; è pronto quando richiede poco tempo a mettersi in equilibrio di temperatura coll'ambiente, e a tal uopo dovrà avere grande superficie, piccola massa ed in generale richiedere poco calore per riscaldarsi.

È molto pronto il **termometro di Breguet** (fig. 220), fondato sulla diversa dilatabilità dei metalli. Tre lamine di platino, d'oro e d'argento, sovrapposte per ordine e passate al laminatoio, vengono a saldarsi (146): si taglia una strisciolina della foglia così ottenuta e si avvolge ad elica col platino di fuori: si sospende l'elica *AB* verticalmente e vi si attacca all'estremità inferiore un ago *CD*, che rimane sospeso sopra un circolo diviso in parti uguali. Col riscaldamento l'elica si svolge perchè l'argento si dilata più dell'oro ed il platino meno (330); e fa spostare l'ago. Il numero delle divisioni, che corrisponde ad un grado del termometro centesimale, si determina col confronto.

Fig. 220.

277. Nella vita pratica s'incontrano spesso dei **termometri ad alcool** tinto di rosso: e sono utili per le temperature molto basse, perchè il mercurio si congela a

— 39° e l'alcool non si è ancora potuto solidificare completamente. Tali termometri devono essere graduati confrontandoli con uno a mercurio. La figura 221, col vaso contenente acqua riscaldata da una fiamma che si può regolare, indica la disposizione sperimentale nell'atto che si determina il punto corrispondente ai 50°. Facendo un confronto accurato, si trova che la lunghezza dei gradi non risulta costante; ma si può fare la convenzione di seguire il termometro ad alcool in quei casi nei quali il mercurio sarebbe solido.

Fig. 221.

278. Non possiamo a meno di rilevare l'inconveniente di dover ricorrere a due sostanze termometriche affatto arbitrarie, il mercurio e l'alcool: ed anzi a tre, quando si vogliano determinare delle temperature superiori a quella, cui il mercurio passa allo stato aeriforme. Questa sola ragione sarebbe sufficente per abbandonare il mercurio in cambio di una sostanza termometrica, che potesse servire a tutte le temperature. L'aria gode di tale proprietà, perchè si liquefà a temperature così basse, che fino a questi ultimi giorni era ritenuta come un gas permanente (451). Oltre a ciò un **termometro ad aria** sarebbe quasi rigorosamente concorde con uno riempito d'un altro gas qualunque (386). Ma come realizzarlo? La prima idea che si presenta è di ricorrere ad un cannello (fig. 222), chiuso in fondo *B*, aperto in cima *A* e munito di un indice di mercurio *i*, d'immergerlo nel ghiaccio fondente, poi nel vapore d'acqua bollente e di dividere in 100 parti l'intervallo compreso fra le due posizioni che prende l'indice.

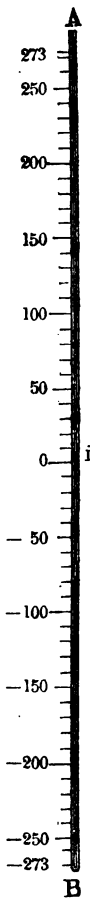



Fig. 222.

Il solo ostacolo è che il volume dell'aria varia anche per effetto della pressione; in guisa che la determinazione della temperatura con un termometro ad aria riesce un'operazione alquanto complicata, sulla quale dovremo trattenerci in seguito (389).

Se questa è una ragione seria nei casi pratici, non ha però nessun valore nelle questioni scientifiche.

Ed infatti ora nella scienza la temperatura è sempre riferita al termometro ad aria, quantunque si adoperi più spesso il termometro a mercurio. Ma le indicazioni di quest'ultimo si accettano solamente in quanto sono concordi con le indicazioni dell'altro, il che accade all'incirca, come vedremo (390), fra 0° e 100°, e si correggono sul caso contrario. — Adoperiamo ancora il termometro a mercurio, ma lo gradùiamo confrontandolo col termometro ad aria. Il quale presenta inoltre il vantaggio di non risentire sensibilmente l'influenza della varia dilatabilità del vetro, segnalata nel termometro a mercurio (273), giacchè i gas sono molto più dilatabili di tutti i solidi.

279. In molti casi interessa conoscere la temperatura più elevata o quella più bassa, che si verifica durante un certo tempo: e s'inventarono a tal fine i termometri a massimi ed a minimi. Ve ne sono di molte forme; ma noi ci accontenteremo di imparare a conoscere quelli più usati nelle stazioni meteorologiche.

Il **termometro a massimi** (fig. 223) contiene mercurio, è disposto orizzontalmente, o piuttosto alquanto inclinato in modo che il bulbo sia più in basso: ha il cannello incurvato vicino al bulbo, e nell'incurvatura contiene un filo

Fig. 223.

di vetro che ne rende augustissimo il meato. Con tale artifizio il mercurio passa dal bulbo nel cannello all'atto della dilatazione, ma non ritorna indietro nella contrazione. Per farvelo ritornare bisogna raddirizzare il termometro e dargli de' piccoli colpi.

Il **termometro a minimi** (fig. 224) è orizzontale, contiene alcool, e nell' alcool nuota un cilindretto di vetro, che viene tirato indietro della tensione superficiale del menisco (197) quando la temperatura si abbassa, e rimane gia-

Fig. 224.

cente ove si trova, quando s' inalza. Per metterlo a segno basta capovolgere delicatamente l' istrumento fino a condurre l' indice in contatto col menisco. Più spesso il cilindretto di vetro è cavo e contiene un filo di ferro, talchè si può guidare dall' esterno con una calamita.

280. Daremo un cenno anche del **termometro differenziale** ad aria (fig. 225), che è un tubo di vetro piegato due volte ad angolo retto, terminato da due palloncini *A*, *B* e contenente dell' acido solforico. Per graduarlo si mettono i due palloncini in due bagni la cui differenza di temperatura sia nota, per esempio di 10°, e si segna il punto ove si ferma il liquido: poi s' immergono in uno stesso bagno, si segna il nuovo punto *C*, e si divide l' intervallo in 10 parti uguali. Questo strumento è sensibilissimo.

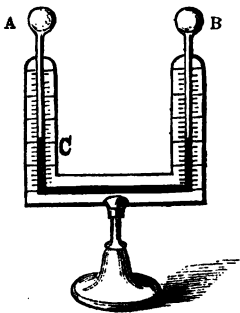



Fig. 225.

CAPITOLO XIV.

Trasmissione del calore.

281. Fissiamoci bene in mente di non confondere la temperatura colla quantità di calore. La temperatura è quello stato particolare, pel quale un corpo può scaldare più o meno facilmente gli altri corpi, ed abbiamo convenuto di

misurarla in gradi sulla scala centesimale del termometro ad aria (278). Il calore invece, misurato a calorie (270), è la causa che può alterare la temperatura, o far variare altrimenti le proprietà dei corpi: è una quantità che può essere ceduta dai corpi più caldi ai più freddi.

Ed a questo proposito sarà bene avvertire fin d'ora che il calore si trasmette in tre maniere distinte: 1° per irraggiamento, 2° per conduzione, 3° per trasporto.

282. Per **irraggiamento** si trasmette il calore dal sole alla terra, dai nostri caminetti alle persone, ec. Tale trasmissione avviene rapidissimamente e senza bisogno che si riscaldino i corpi interposti: infatti si può di leggieri accendere un fiammifero facendo passare i raggi solari per una lente di ghiaccio che impareremo a costruire molto facilmente (365). Anzi essa avviene anche nel vuoto e negli spazi celesti, ove non si trova materia ponderabile (28). Essa è identica alla propagazione della luce, e noi ci riserbiamo appunto di fermarvici sopra quando studieremo i fenomeni luminosi. Per ora basti accennare che si spiega ammettendo come il moto delle molecole di un corpo, cagione del suo calore, si comunichi all'etere cosmico e da questo alle molecole degli altri corpi. Quando due corpi si trovano in presenza, come, per esempio, il sole e la terra, irraggiano entrambi del calore, cioè comunicano entrambi dell'energia all'etere, ed entrambi ne ricevono; e in tale scambio si riscalda quello, pel quale il guadagno supera la perdita. Se vi fosse pareggio perfetto, la temperatura rimarrebbe costante perdurando lo scambio.

283. Il calore si trasmette per **conduzione** da un punto ad un altro di un corpo, scaldandone successivamente tutte le parti intermedie, e questo processo è molto lento. Per maggior chiarezza figuriamoci una verga metallica con un'estremità immersa in una fiamma, o in altro focolare, che la mantenga a temperatura costante, essendo del resto esposta all'aria ambiente, e dividiamola col pensiero in tanti strati trasversi. Ciascuno strato riceve calore dal precedente, ma ne cede al seguente e ne perde anche dalla superfice esterna sia per irraggiamento sia pel contatto col-

l'aria, come vedremo fra breve. Siccome poi la trasmissione del calore è tanto più copiosa quanto maggiore sia la differenza delle temperature, così avverrà che quello strato preso di mira andrà sulle prime riscaldandosi, ma finirà coll'assumere una temperatura permanente, determinata dalla condizione che l'acquisto del calore sia uguale alla perdita.

Ora si noti che, a parità di tutte le altre circostanze, un dato strato assume temperature finali diverse a seconda della sostanza, ond'è composta la verga. Così, per esempio, nel mentre che male si può resistere colle mani al calore che arriva all'estremità di una paletta di ferro tenuta nel fuoco, si può benissimo reggere un tizzone acceso ad un capo. Tale proprietà di trasmettere più o meno facilmente il calore per conduzione chiamasi **conducibilità**. Il ferro, ed in generale i metalli, sono *buoni conduttori*, il legno e tutti i corpi organici sono *cattivi conduttori* del calore.

Ma anche i metalli hanno conducibilità diversa. Infatti si espongano alla fiamma due asticelle (fig. 226) una di ferro e l'altra di rame, cui sieno attaccate con cera delle palline

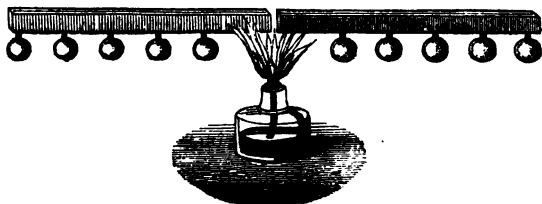



Fig. 226.

equidistanti, e si vedrà staccarsi dal rame un maggior numero di palline, indicando che la temperatura di fusione della cera arriva più lontana in questo metallo che nell'altro. Il rame adunque conduce meglio il calore che non il ferro.

Per mostrare ad un tempo il contegno dei vari metalli

si ricorre ad una cassetta di ottone (fig. 227), nella cui parete sieno confitte delle asticelle tutte uguali di grandezza e spalmate di cera, vi si versa dell'acqua bollente e si nota

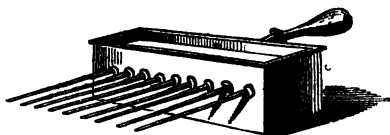



Fig. 227.

la distanza sino alla quale si fonde la cera sulle diverse asticelle. Così si troveranno ordinati i metalli per conducibilità decrescente nel modo che segue: argento, rame, oro, ottone, stagno, ferro, piombo, platino, bismuto.

284. Ma si ponga mente di aspettare la permanenza delle temperature, vale a dire che la fusione abbia cessato di progredire su tutti i metalli, altrimenti si potrebbe incorrere in errore. Così per esempio se si guardasse alla sola rapidità del riscaldamento, si giudicherebbe il bismuto miglior conduttore del ferro: e ciò deriva dalla circostanza che a parità di volume il ferro richiede più calore (305) per riscaldarsi dello stesso numero di gradi. Per lo stesso motivo la sensazione più o meno intensa di freddo, che proviamo toccando vari oggetti alla medesima temperatura, ci potrà far giudicare della varia rapidità, con cui essi propagano il riscaldamento, piuttosto che della loro conducibilità. Ad ogni modo i buoni conduttori ci sembreranno più freddi dei cattivi, i metalli più delle pietre, queste più dei mattoni e del legname. Un'esperienza, che si riferisce a questo soggetto, è quella di fasciare strettamente di carta un cilindro mezzo di metallo e mezzo di legno e di esporlo alla fiamma. La carta, che copre il legno, si abbronzisce; mentre quella, che copre il metallo, è ancora bianca.

E non sarà privo d'interesse osservare il contegno di una rete metallica posta sopra un getto di gas illuminante,

come è rappresentato dalle figure 228, 229, a seconda che il gas fu acceso sotto o sopra la tela; la quale, sottraendo il

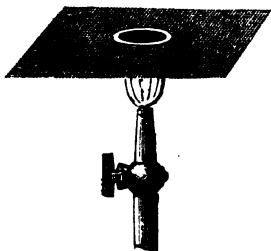



Fig. 228.

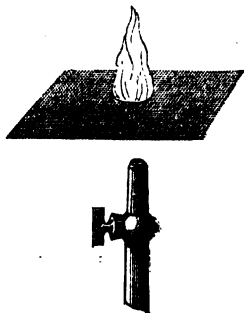



Fig. 229.

calore, impedisce che il resto del getto arrivi alla temperatura dell'accensione. Ne fu fatta una provvida applicazione alla *lampada di sicurezza* (fig. 230), destinata a prevenire le disgrazie nelle miniere ove si formano dei miscugli esplodenti; ma che in oggi per sicurezza maggiore deve cedere il posto alla luce elettrica entro palloni di vetro chiusi.

285. Finora abbiamo considerata la **conduzione interna,** ossia quella che avviene fra le parti di uno stesso corpo. Essa va distinta dalla **conduzione esterna,** che ha luogo alla superfice di contatto fra due corpi.

In questa denominazione si suole comprendere e la conduzione vera e propria al contatto di due solidi, e la conduzione mista a trasporto di calore e ad irraggiamento, che si ve-

Fig. 230.

rifica quando un solido sia circondato da un fluido, come l'aria. La **conducibilità esterna** di un corpo si misura dalla quantità di calore, che esso cederebbe nell'unità di tempo attraverso all'unità di superfice, se la temperatura di questa superasse di 1° la temperatura del secondo corpo, al quale si trasmette il calore. Non è evidentemente una proprietà intrinseca di quel corpo; ma dipende dalle condizioni della sua superfice e dalla sostanza, colla quale si trova in contatto: sarà diversa nell'acqua, nell'aria o nel vuoto, e in quest'ultimo caso sarà mera irradiazione e tanto più copiosa quanto meno sia tersa la superficie.

286. Il **coefficiente di conducibilità interna** è dato dal numero delle calorie (270) che nell'unità di tempo passerebbero attraverso all'unità di area piana compresa fra due piani ad essa paralleli, che fossero distanti fra loro dell'unità di lunghezza ed avessero temperature uniformi ma diverse di 1°. Questo si è un coefficente proprio di ciascun corpo. È difficilissimo determinarlo, come si rileva dai valori diversi, che gli vennero attribuiti da vari osservatori. Infatti, Weber trovò pel ferro 8,91, F. Neumann 9,82; e pel rame Neumann 66,47, Angström 56,367 a 0° e 50,364 a 100°. Questa diminuzione della condicibilità al crescere della temperatura risulta altresì dalle determinazioni fatte da Forbes sul ferro.

È meno difficile determinare il rapporto dei coefficienti di conducibilità interna propri a due sostanze; ma anche per ciò fare bisogna ricorrere a considerazioni matematiche, le quali sarebbero qui fuori di luogo; e però ci accontenteremo di riferire i valori, che avrebbero i coefficenti di conducibilità di alcuni metalli, se quello dell'argento fosse uguale a 100. Ecco i numeri trovati da Wiedemann e Franz:

Argento.	Rame.	Oro.	Zinco.	Ferro.	Piombo.	Platino.	Bismuto.
100	73,6	53,2	19,0	11,9	8,5	8,4	1,8

287. Nel caso de' metalli e delle altre sostanze costituite uniformemente in tutte le direzioni la conducibilità non varia al variare della direzione, talchè se in una lastra sot-

tile si scalda un punto, la temperatura sarà costante sopra ciascuna circonferenza tracciata intorno a quel punto.

Non è più così nelle sostanze a struttura molecolare variabile colla direzione, come sarebbero i legni e tutti i cristalli esclusi quelli del sistema cubico. Infatti, se si riscalda in un punto una lastra di queste sostanze, spalmata di cera, la fusione della cera procederà in generale secondo delle ellissi. I legni conducono meno male il calore lungo le fibre che in direzione perpendicolare ad esse.

288. Nei fluidi la trasmissione del calore è un fenomeno più complesso. Quando si espone alla fiamma il fondo di un recipiente, che contenga per esempio dell'acqua (fig. 231), il calore si trasmette per conduzione agli strati inferiori, i quali dilatandosi diventano specificamente più leggieri e s'inalzano, così da formare nel mezzo del vaso una corrente ascendente; mentre l'acqua ancor fredda scende lungo le pareti, come si può vedere sospendendovi della polvere di querce. In tal modo le porzioni calde trasportano il calore fra le più fredde e ne favoriscono lo scaldamento.

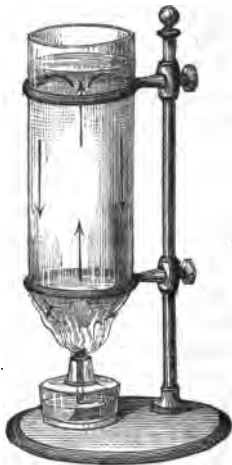
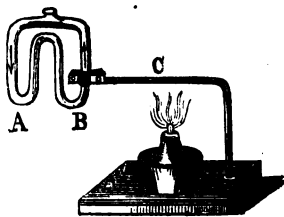



Fig. 231.

Questi moti, prodotti dalla dilatazione termica, si utilizzano nei caloriferi ad acqua. L'acqua contenuta nel tubo di vetro *A B* (fig. 232) entra in circolazione, come indicano le freccie, quando le venga trasmesso del calore dalla asticella *C*.

A B C

Fig. 232.

Dei moti analoghi animano l'aria in contatto delle stufe o di altri corpi caldi, e

si possono trasmettere a molinelli di foglio girevoli attorno ad una punta. Nè i venti più impetuosi hanno origine diversa da questa.

289. Se s'impedisce cotale trasmissione di calore per trasporto, riscaldando per esempio l'acqua dal disopra, la conduzione è così debole che gli antichi fisici la negavano perfino. Ora è posta fuori di dubbio, e si può constatare ricorrendo al recipiente cilindrico di legno *L* (fig. 233), munito di

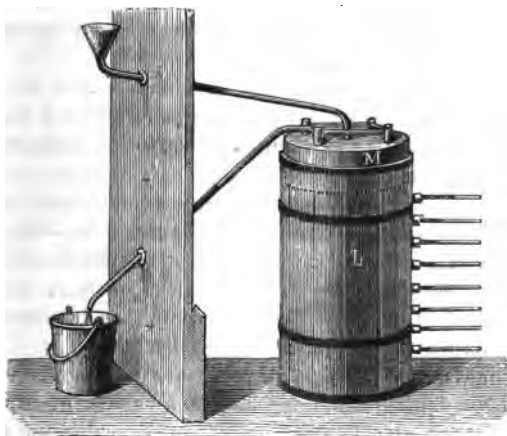



Fig. 233.

alcuni termometri ed avente per coperchio una scatola metallica *M*, entro la quale si faccia circolare dell'acqua calda.

La permanenza delle temperature non si raggiunge con questa disposizione che dopo 36 ore, e ne fu dedotto che l'acqua ha una conducibilità uguale ad un millesimo di quella dell'argento. Furono fatte delle determinazioni analoghe per altri liquidi; ma con poco buon successo a causa delle correnti, che non si possono mai impedire completamente.

290. Gli aeriformi conducono il calore anche peggio dei liquidi; ma a causa della loro estrema mobilità riesce ancora più difficile scevrare gli effetti della conduzione da

quelli del trasporto. Stefan ebbe ricorso all'apparecchio della figura 234, che consiste in due cilindri metallici colle pareti fra loro equidistanti in tutti i punti. Il più interno col tubo di vetro *E* contiene dell'aria e fa l'ufficio di termometro: fra di esso e l'esterno si chiude il gas da cimentare, immergendo il tutto nel ghiaccio fondente. Il gas interposto conduce il calore dall'interno verso l'esterno, ed il termometro ad aria segnala i decrementi di temperatura nei tempi successivi.

E

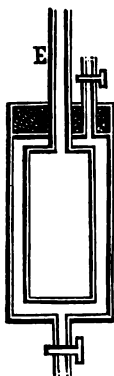



Fig. 234.

Da questi dati, eliminando tutte le cause d'errore, si deduce col calcolo che la conducibilità del rame è 20 000 volte maggiore di quella dell'aria. La conducibilità dell'idrogeno riferita all'aria è secondo Winkelmann 6,3, e quella dell'anidride carbonica 0,60.— Si capisce come quei gas, che hanno maggior velocità molecolare (255), debbano propagare meglio il calore, ossia la energia cinetica; ed in generale questi risultati sono in pieno accordo colla teoria meccanica degli aeriformi.

Si può ripetere la seguente esperienza per mostrare che i gas meno densi trasmettono meglio il calore, avvertendo tuttavia che il riscaldamento ha luogo per conduzione e per trasporto insieme.

Il tubo *A* (fig. 235) ed il bicchiere *B* sono di vetro sottile: il tubo contiene dell'etere, il bicchiere si riempie d'idrogeno pel cannello *D*, mentre per *C* esce l'aria: poi si chiudono i cannelli e si tuffa l'apparecchio nell'acqua, accanto ad un altro apparecchio identico; ma contenente aria invece che idrogeno. Nel primo l'etere si metterà a bollire molto prima che nel secondo.

D C A B

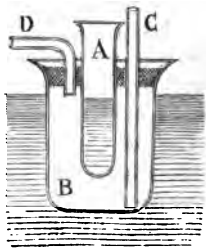



Fig. 235.

291. Le doppie invetriate preservano le stanze dal raffreddamento per lo strato di aria, che vi è rinchiuso: e per l'aria impe-

gnata fra le fibre della lana o fra i peli ci tengono caldi i panni e le pelliccie. Parimente il ghiaccio si conserva d'estate, involgendolo nella flanella o nella segatura di legno o in polvere di carbone o in altro corpo suddiviso, in maniera che l'aria vi resti imprigionata e stagnante. Che, se d'estate noi non ricorriamo alle pelliccie per difenderci dal caldo, è perchè la temperatura esterna supera ben di rado i 37°, ai quali si trova il nostro corpo, ed anche perchè ne verrebbe inceppata la circolazione dell'aria la quale, provocando l'evaporazione sulla cute, le sottrae del calore, come dimostreremo in seguito (429).

—

CAPITOLO XV.

Calorimetria.

292. Pensando che il calore è forza viva (269), si riconosce che per assegnarne la quantità sarebbe propriamente superfluo adottare una speciale unità di misura; e che invece si dovrebbe misurarlo a chilogrammetri, oppure, seguendo il vero rigore scientifico, dinamíe assolute (99). Ma, se cotale sistema di misura è il migliore in teoria, non è accessibile nella pratica che per via indiretta: e però si continua generalmente ad usare quell'*unità pratica*, che abbiamo chiamata caloria (270), e che è la quantità di calore necessaria a riscaldare 1^{Kg} d'acqua da 0° ad 1°.

Riferiremo poi (318) il ragguaglio fra la caloria e l'*unità assoluta*. Ora ci fermeremo sopra talune disposizioni sperimentali, che consentono di determinare le quantità di calore senza bisogno di conoscerne la natura.

293. Abbiamo già detto che per misurare il calore si può ricorrere ad uno qualunque degli effetti ch'esso produce,

per esempio alla fusione del ghiaccio: e gl'istrumenti che servono a tal uopo si chiamano **calorimetri.**

Cominciamo appunto dal calorimetro a ghiaccio di Lavoisier e Laplace, che è rappresentato in sezione dalla figura 236. Esso consta di tre involucri metallici: nel più interno dei quali *A* si colloca il corpo che, cedendo del calore al ghiaccio distribuito in piccoli pezzi entro la concamerazione *B*, lo fonde, e l'acqua di fusione, che esce dal cannello *E*, si raccoglie con cura nel vaso *I* per pesarla. Il ghiaccio contenuto nella concamerazione esterna non ha altro ufficio che d'impiegare nella propria fusione il calore proveniente dal di fuori, impedendogli così di contribuire alla fusione del ghiaccio raccolto in *B*. Siccome la temperatura finale del calorimetro non è diversa dall'iniziale, così il calore, che il corpo introdotto in *A* cede nel raffreddarsi fino a 0°, non produce altro effetto che la fusione e dovrà essere proporzionale al peso dell'acqua che sgorga dal cannello *E*. A vero dire la proporzionalità non sussiste se non che prescindendo dall'errore proveniente dall'acqua, che aderisce ai pezzetti di ghiaccio in quantità continuamente variabile.

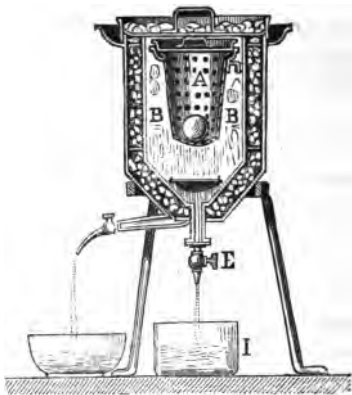



Fig. 236.

294. Con quest'apparecchio si può constatare che per fondere 1^{gr} di ghiaccio si devono introdurre nel calorimetro 80^{gr} di acqua alla temperatura di 1°, oppure 40^{gr} a 2° od in generale $80 : n$ alla temperatura di $n°$. D'onde si conchiude che il calore ceduto da una certa massa di acqua nel raffreddarsi fino a 0° è proporzionale alla sua temperatura iniziale. Questa legge non è rigorosamente vera (300); ma si verifica con tale approssimazione da poter ritenere

nei problemi pratici che abbisognino n calorie (292) per riscaldare 1^{Kg} d'acqua di n gradi.

295. I vari corpi richiedono quantità di calore diverse per riscaldarsi ugualmente. Così, se 1^{Kg} d'acqua richiede circa 100 calorie per passare da 0 a 100°, 1^{Kg} di platino ne richiede poco più di 3. Ciò si esprime da taluno dicendo che l'acqua ha maggior **capacità termica** che non il platino, da altri che ha un **calore specifico** maggiore.

Non tutti gli autori attribuiscono un significato identico ai vocaboli riguardanti questo soggetto. Noi fissiamo di chiamare **calore specifico medio** di una sostanza fra due temperature t ed s il quoziente che si ottiene dividendo pel numero di gradi $s—t$ il numero q delle calorie necessarie a portare 1^{Kg} della sostanza medesima dall'una all'altra temperatura: talchè, indicatolo con c, sarà:

$$c = \frac{q}{s_1 - t} .$$

E chiameremo semplicemente **calore specifico** il numero delle calorie necessarie a riscaldarne 1^{Kg} di 1°. Siffatto numero varia colle condizioni fisiche della sostanza come stato di aggregazione, tempera (159), temperatura, ec. In generale è maggiore per le temperature più elevate: cosicchè per portare 1^{Kg} per es. di piombo da 100° a 101 si richiede un poco più di calore che per portarlo da 0 a 1°.

296. Essendo uguale ad *uno* il calore specifico dell'acqua (294), spesso per esprimere la quantità di calore necessaria a riscaldare di 1° un dato corpo di peso e di natura qualunque, si considera il peso d'acqua che richiederebbe a tal fine il calore medesimo, e si chiama l'**equivalente in acqua** di quel corpo.

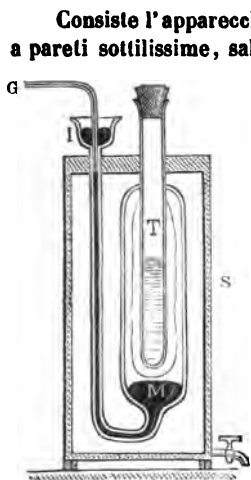
297. Stabilite queste nozioni, possiamo continuare la nostra rapida rivista dei vari calorimetri. Quando si tratti di sostanze rare o di corpi minuti, presterà buoni servizi il **calorimetro di Bunsen**, il quale è fondato sul fatto che il ghiaccio, essendo meno denso (peso specifico 0,916 74) dell'acqua a 0° (peso specifico 0,999 87), nell'atto dello sgelo si ridurrà ad occupare un volume minore, e la contrazione sarà proporzionale al peso del ghiaccio fuso.

Consiste l'apparecchio in un tubo di vetro *T* (fig. 237) a pareti sottilissime, saldato ermeticamente entro un recipiente pure di vetro *M*, che in fondo si prolunga in un sottile cannello piegato tre volte ad angolo retto. Quando l'apparecchio è montato per le esperienze, viene circondato da neve pura, raccolta nel vaso esterno *S*. Il recipiente *M* contiene dell'acqua stillata e privata accuratamente di aria col mezzo dell'ebollizione, ed è finito di riempire, insieme al cannello, con mercurio ugualmente bollito. Facendo passare entro il tubo *T* una corrente di alcool raffreddato al disotto di 0° mediante un miscuglio di ghiaccio pesto e di sal marino (378), si congela l'acqua al disopra di *M* così da formare un guscio uniforme di ghiaccio intorno al tubo *T*, entro il quale si versa poi dell'acqua bollita e fredda. Dopo qualche tempo tutto l'apparecchio assume la temperatura di 0° e la conserva indefinitamente, se si ha cura di tenerlo circondato di neve.

Fig. 237.

Il corpo, di cui si voglia determinare il calore specifico, viene riscaldato fino ad una temperatura nota, poi gettato rapidamente nell'acqua contenuta in *T*. Il calore, ch'esso cede, fonderà il ghiaccio ed il mercurio si ritirerà nel cannello orizzontale *G*, fino a che tutto non sia tornato a 0°. — Se il cannello è diviso in parti di uguale capacità, basterà leggervi lo spostamento del mercurio per avere un numero proporzionale a quello delle calorie cedute dal corpo sottoposto ad esame.

298. Sono di uso più frequente i **calorimetri ad acqua.** Ridotti alla massima semplicità, consistono in un vaso cilindrico di lamiera metallica sottilissima, comunemente d'ottone, e meglio di platino, con entro un termometro a mercurio ed un peso determinato d'acqua. A questo

vaso vanno aggiunti moltissimi accessorii destinati ad impedire lo scambio di calore coi corpi circostanti. A tal fine il vaso calorimetrico *C* (fig. 238) è speculare, e si trova sospeso con fili di seta e punte di legno entro un secondo vaso *E*, pure metallico e speculare, sorretto da piedini di legno.

Fig. 238.

È questa la disposizione più comune; ma noi descriveremo anche quella più complicata che, secondo Berthelot, presenta le maggiori garanzie. Il vaso calorimetrico, di mezzo litro circa di capacità e contenente l'acqua, è segnato *G* nella figura 239. Esso è bene speculare per diminuire l'irradiamento; e, per diminuire lo scambio per contatto, riposa su tre punte di sughero, fissate ai vertici di un piccolo triangolo di legno in fondo al recipiente *E* di rame sottilissimo, argentato e speculare all'interno, il quale ha l'ufficio di rimandare al calorimetro la quasi totalità del calore che ne riceve per irradiazione. Questo secondo vaso *E* riposa con piedi di legno sul fondo di un ultimo recipiente di latta *H* a doppia parete e a doppio fondo, contenente un 10^l d'acqua e rivestito esternamente con un grosso feltro: e ciò per mantenere il più possibile ad una temperatura costante l'aria racchiusa nel recinto calorimetrico.

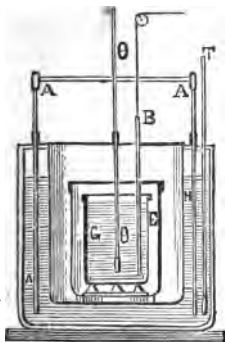
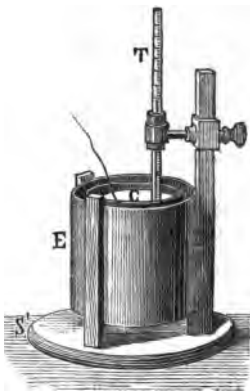



Fig. 239.

Come si vede nella figura, ciascun vaso ha il proprio coperchio, che è speculare verso l'interno ed è convenientemente forato per dar passo al termometro θ del calorimetro, all'altro termometro *T*, che pesca nell'acqua del

recinto; ed agli agitatori *B* ed *A*, i quali sono tenuti continuamente in moto col mezzo di fili e puleggie, affinchè la temperatura si distribuisca uniformemente in seno al liquido. L'osservatore, per non turbare la misura col proprio calore, si tiene a distanza e segue con un cannocchiale l'andamento dei termometri.

299. Oltre a ciò l'apparecchio va corredato da opportuni accessorii a seconda delle varie operazioni. Così, per esempio, se si tratta solamente di studiare lo scambio del calore fra l'acqua del calorimetro alla temperatura iniziale *t* ed un corpo che vi sia introdotto ad un'altra temperatura *T* ben determinata, è necessario ricorrere ad un'apposita stufa, come sarebbe quella della figura 240, che consta di un recipiente a doppia parete con un liquido *B*, e sotto una fiamma regolata convenientemente. Il corpo *M* da scaldare è immerso nell'aria della concamerazione interna *A* accanto al termometro *T* ed avrà la temperatura da questo indicata, se si aspetta che rimanga stazionario per qualche tempo. Allora si tratterà di passarlo dalla stufa al calorimetro rapidissimamente, affinchè nel tragitto non si raffreddi. A tal fine si sono ideati, a seconda dei casi, dei congegni più o meno complicati, sui quali non insisteremo.

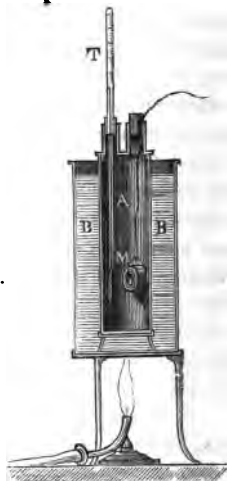



Fig. 240.

300. Facciamo piuttosto alcune determinazioni coll'aiuto del calorimetro ora descritto (fig. 239): e vediamo se è vero (294) che il **calore specifico dell'acqua** è costante fra 0° e 100°.

Supponiamo che contenga 200^{gr} d'acqua e, se il termometro immersovi si mantiene a 10°, potremo ritenere che tale sia la temperatura di tutto il vaso *G*. Aggiungiamovi allora 100^{gr} d'acqua a 22°, muoviamo l'agitatore, ed osser-

veremo che il termometro s'inalza e raggiunge ben presto il punto più elevato, che supporremo di 13°,6. Se prescindiamo dallo scambio di calore coi corpi vicini, che in questo caso sarebbe realmente inferiore alle quantità misurabili, dovremo ritenere che il calore ceduto dai 100gr d'acqua nel raffreddarsi da 22° a 13°,6, si sia totalmente impiegato a riscaldare da 10° a 13°,6 i 200gr d'acqua da prima contenuti nel calorimetro ed il calorimetro stesso, cioè vaso metallico, agitatore e termometro. Indichiamo con Q questa quantità di calore espressa in calorie, e sarà:

[1] $$c=\frac{10Q}{22-13,6}=\frac{10Q}{8,4}$$

il calore specifico medio (295) dell'acqua fra 13°,6 e 22°.

Ripetiamo ora l'esperienza nelle identiche condizioni di prima, e cioè: acqua contenuta nel calorimetro 200gr, temperatura iniziale $t=10°$; ma aggiungiamovi 200gr d'acqua invece che 100, non più alla temperatura di 22°, ma ad una temperatura T tale da ridurre il calorimetro, dopo avvenuta la mescolanza, a 13°,6 come dianzi. Per calcolare T supporremo che il calore specifico medio dell'acqua sia costante, e vedremo poi se, facendo l'esperienza in base a questa supposizione, la temperatura finale del calorimetro riuscirà effettivamente di 13°,6.

Supponiamo dunque che la quantità di calore Q sia ceduta da 200gr d'acqua, che passano da $T°$ a 13°,6; talchè il calore specifico medio dell'acqua fra queste temperature sia:

$$\frac{5Q}{T-13,6},$$

che, uguagliato all'espressione [1], darà:

$$4,2=T-13,6 \qquad \text{e} \qquad T=17°,8.$$

Infatti, versando nel calorimetro i 200gr d'acqua a 17°,8, si osserverà arrivare il termometro sensibilmente sui 13°,6. Così pure accadrebbe se vi si aggiungessero soli 50gr, ma alla temperatura iniziale data da:

$$16,8=T'-13,6 \qquad \text{ossia:} \qquad T'=30°,4.$$

D'onde si potrebbe conchiudere che il calore specifico

medio dell'acqua sia sensibilmente lo stesso in questi tre diversi intervalli di temperatura; e si troverebbero risultati uguali variando ancora le condizioni dell'esperienza. Ma dalle più accurate misure risulta indubitato che il calore specifico dell'acqua cresca alquanto colla temperatura, quantunque vi sia qualche discrepanza fra i numeri trovati dai vari osservatori. Così, per es.: Regnault (307) trovò che 1^{Kg} d'acqua per riscaldarsi da 0 a 100° richiederebbe $100^{cal},5$, Jamin ed Amaury trovarono 105,9, ed ultimamente Baumgartner e Pfaundler 101,5.

Dal lato teorico questa variabilità è importante; ma vediamo che, trascurandola e ritenendo costante il calore specifico dell'acqua, commettiamo un errore di poco momento pei casi pratici.

301. Per verificare se realmente si richiedano 80 calorie a fondere un 1^{Kg} di ghiaccio (270) potremo anche far uso del calorimetro rappresentato dalla figura 238, collocarlo sopra il piatto d'una bilancia, ed equilibrarlo mentre contiene una certa quantità d'acqua ed il termometro, osservare la indicazione di questo, che supporremo t; poi aggiungervi con un ramaiolino forato 100^{gr} di ghiaccio pesto, e subito dopo 200^{gr} d'acqua alla temperatura di $(t + 40)°$. Il termometro in sulle prime si muoverà alquanto, ma ben presto ritornerà a segnare la temperatura primitiva t. L'acqua aggiunta, raffreddandosi di 40°, avrà cedute $40 \times 0,200 = 8$ calorie, le quali non avranno adunque prodotto altro effetto che di fondere 100^{gr} di ghiaccio, appunto come abbiamo asserito.

302. Daremo anche un cenno del processo da seguirsi per **determinare il calore specifico di un corpo** qualunque. Da prima converrà determinare il peso d'acqua equivalente (296) all'apparecchio calorimetrico, costituito dal recipiente G col suo coperchio (fig. 239), del termometro θ e dell'agitatore B. A tal fine vi s'introducano a chilogrammi di acqua e se ne determini la temperatura iniziale t, poi vi si aggiunga il peso a' d'acqua alla temperatura più elevata T e si legga l'indicazione finale del termometro, che chiameremo θ.

Ammettendo trascurabile lo scambio di calore coi corpi

vicini, potremo uguagliare le calorie cedute dall'acqua (300) aggiunta nel raffreddarsi da T a θ alle calorie acquistate dal calorimetro riscaldandosi da t a θ; potremo porre cioè:

$$a'(T-\theta) = (a+x)(\theta-t),$$

la quale, risoluta rispetto ad x, dà il peso di acqua che richiederebbe la stessa quantità di calore, richiesta dal calorimetro, per riscaldarsi da t a θ.

Ripetendo questa determinazione con pesi diversi di acqua e con temperature iniziali diverse, si giungerebbe sempre con buona approssimazione allo stesso valore di x, almeno per temperature poco discoste da 0°.

Prendiamo ora un peso m del corpo, del quale si voglia determinare il calore specifico c, poniamolo nella stufa (fig. 240) per portarlo ad una temperatura T_1 e gettiamolo nel calorimetro contenente un peso a_1 di acqua a $t_1°$. Sia θ_1 la temperatura finale.

Se c è il calore specifico medio nell'intervallo $T_1-\theta_1$, ogni chilogrammo di quel corpo cederà $c(T_1-\theta_1)$ calorie nel passare dalla prima alla seconda temperatura, ed m chilogrammi ne cederanno:

$$mc(T_1-\theta_1) = (a_1+x)(\theta_1-t_1),$$

esprimendo il secondo membro di quest'equazione il numero di calorie richieste dal calorimetro e dall'acqua contenutavi per passare da $t_1°$ a $\theta_1°$. Qui ormai è tutto noto, meno l'incognita c, che si potrà facilmente calcolare.

303. Nelle misure calorimetriche bisogna stare in guardia contro una causa d'errore gravissima derivante dallo scambio di calore tra il calorimetro e l'ambiente, per cui la temperatura finale non deriva unicamente dalla quantità di calore che si vuol misurare. È vero che si cerca di diminuire il più possibile questa perturbazione colle cautele accennate al § 298; ma ad onta di ciò si rende necessaria quasi sempre una correzione. Se ne può fare a meno solamente quando il corpo più caldo sia buon conduttore, abbia grande superficie e quindi si metta rapidamente in equilibrio di temperatura coll'acqua, come accade nel caso di metalli suddivisi. Nel caso opposto bisognerà cercare che il valore in acqua

del calorimetro sia piuttosto grande, affinchè il suo eccesso di temperatura sull'ambiente non arrivi ai 5°.

Ad ogni modo quando il termometro tardi più di 3 minuti a raggiungere il massimo, torna indispensabile correggere la sua indicazione.

Furono proposti vari metodi per fare questa correzione; ma noi non intendiamo di trattenervici, e rimandiamo chi n'abbia vaghezza ai trattati speciali, segnalando i lavori di Regnault e di Berthelot.

304. Studiamo invece come dalle misure calorimetriche si possa dedurre il **calore specifico vero** corrispondente ad una data temperatura; a tal fine riportiamo sulla retta OX (fig. 241) delle lunghezze OT, OT_1, OT_2,.... proporzionali alle temperature t, t_1, t_2,... e dai punti così ottenuti inalziamo delle perpendicolari TM, T_1N, T_2P,... proporzionali alle quantità di calore q, q_1, q_2,... necessarie a riscaldare 1^{Kg} del corpo considerato da 0° a $t°$, $t_1°$, $t_2°$,... e congiungiamo con una curva continua $OMNP$ le estremità di queste perpendicolari. La quantità di calore $q_1 - q$, richiesta per inalzare la temperatura da t a t_1, sarà rappresentata da $HN = T_1N - TM$ ed il calore specifico medio c in tale intervallo (295) sarà dato da (Euclide, VI, 4):

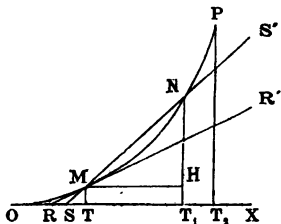



Fig. 241.

$$c = \frac{q_1 - q}{t_1 - t} = \frac{HN}{TT_1} = \frac{HN}{MH} = \frac{TM}{ST}.$$

Se ora prendiamo a considerare una temperatura minore di t_1, quell'intervallo diminuirà, ed invece del punto N vi corrisponderà sulla curva un punto più prossimo ad M, ed il valore di c andrà accostandosi a quello del calore specifico vero C_t corrispondente a $t°$: e, scemandolo indefinitamente, i due punti finiranno col coincidere. Allora la secante $SMNS'$, dopo aver ruotato attorno ad M, assumerà la posizione RMR' della tangente alla curva, talchè il valore di C_t sarà dato da:

$$C_t = \frac{TM}{RT}.$$

305. Consideriamo la questione sotto un altro aspetto: e coi dati dell'esperienza esprimiamo le quantità di calore q, q_1, necessarie a scaldare 1^{Kg} da $0°$ a $t°$, $t_1°$, con due formole:

$$q = at + bt^2, \qquad q_1 = at_1 + bt_1^2,$$

dove a, b saranno coefficenti numerici. Allora sarà:

$$c = \frac{q_1 - q}{t_1 - t} = a + b(t_1 + t).$$

E, se supponiamo che t_1 decresca continuamente sino a coincidere con t, otterremo pel calore specifico vero C_t relativo a quest'ultima temperatura l'espressione:

$$C_t = a + 2\,bt$$

Ecco alcuni valori di a e b, messi di fronte ai valori che se ne deducono pel calore specifico vero C_{100} a 100° e pel medio c fra le temperature di 0° e 100.

		$a = C_0$	b	$C_{100} = a + 200b$	$c = a + 100b$	
Valgono da 0° fino a 250°.	Ferro	0,1053	0,000 071	0,1195	0,1124	BÈDE.
	Rame	0,0910	0,000 023	0,0956	0,0933	
	Stagno	0,0500	0,000 044	0,0588	0,0544	
	Piombo	0,0286	0,000 019	0,0324	0,0305	
	Zinco	0,0865	0,000 044	0,0953	0,0909	
1200°	Platino e Iridio	0,0317	0,000 006	0,0329	0,0323	VIOLLE.
	Palladio	0,0582	0,000 010	0,0602	0,0592	

306. In generale si trovano variazioni tanto più rapide, quanto più prossima è la temperatura alla quale il solido passa allo stato liquido. A parità di sostanza, in quest'ultimo stato il calore specifico è maggiore, come rilevasi dai seguenti numeri:

	Solido.	Liquido.
Acqua.......	0,5	1,0
Bromo.......	0,084	0,105
Mercurio.....	0,031	0,033
Fosforo......	0,181	0,201
Stagno.......	0,056	0,064
Bismuto	0,031	0,036
Piombo......	0,031	0,040

307. È più rapido ancora l'aumento del calore specifico pei liquidi che pei solidi. Così, per es., il calore specifico medio fra 0 e $t°$, secondo Regnault, è per l'acqua:

$$c = 1 + 0{,}000\,02t + 0{,}000\,000\,3t^2,$$

per l'alcool assoluto:

$$c = 0{,}547\,54 + 0{,}001\,121\,83t + 0{,}000\,002\,2069t^2,$$

e per l'etere etilico:

$$c = 0{,}529\,01 + 0{,}000\,295\,87t.$$

Ma non sarà superfluo ripetere (300) che per gli usi pratici si suole ritenere costante il calore specifico almeno fra 0° e 100°, ed assumere per esso il valor medio corrispondente a questo intervallo di temperatura. Accontentiamoci per ora di questi cenni relativamente al calore specifico, aspettando d'essere più inoltrati nei nostri studi per estendere simili considerazioni anche agli aeriformi (392).

—

CAPITOLO XVI.

Sorgenti di calore.

308. Abbiamo più volte accennato (111) che la forza viva o energia cinetica visibile, che sparisce nel vincere l'attrito o nella percussione, non si deve ritenere distrutta; ma semplicemente trasformata in forza viva molecolare, o energia termica che si voglia dire. Questo modo di considerare il riscaldamento, prodotto nello strofinío o battendo col maglio un metallo sull'incudine, a noi pare ora così semplice ed evidente, che ci sorprende come sieno passati tanti secoli prima di venirne in chiaro: e sia sfuggita la spie-

gazione di fatti così comuni a tanti uomini d'ingegno, ed alla stessa sagacia di Newton. Ma è questa appunto la caratteristica delle più grandi scoperte: esse sono alla portata di tutti, sono nascoste nei fenomeni più comuni d'ogni giorno, ed è la loro modesta apparenza e l'abitudine nostra che le sottrae all'attenzione ed all'esame accurato. — Si fantasticò per anni ed anni sulla natura del calore, si suppose che fosse un fluido imponderabile detto **calorico**, e s'imaginarono i più ingegnosi artifizi per coordinare i vari fenomeni a quest'ipotesi, che fu poi sbugiardata dal fatto.

309. Ormai è provato luminosamente che il calore non è dovuto ad una materia peculiare, ma al moto delle ultime particelle de' corpi.

A convincersene basterebbe rammentare l'esperienza decisiva di Davy, il quale mostrò come, confricando fra loro due pezzi di ghiaccio, se ne determini la fusione senza che provenga a loro del calore dall'esterno. Per ogni chilogrammo di ghiaccio si richiedono tante calorie (301) quante per riscaldare la stessa massa di acqua da 0 ad 80°: nè si può ammettere che tutto questo calore si trovi nascosto nel ghiaccio, poichè la sua temperatura non scende collo strofinio, e d'altra parte si è constatato (306) che esso ha un calore specifico uguale alla metà di quello dell'acqua, ossia contiene meno calore di questa.

Dietro a tale osservazione ed all'altra di Rumford, il quale fece bollire dell'acqua col calore svolto nel trapanare un cannone di bronzo, cominciò a farsi strada l'opinione che oggidì ha assunto il carattere di certezza intorno alla vera natura del calore.

310. Come esempi famigliarissimi di scaldamento prodotto dal lavoro meccanico, citeremo quello delle ruote che talora si accendono per effetto dello attrito dei perni, l'altro di un bottone metallico che, strofinato contro gli abiti, arriva fino a scottare; citeremo l'uso de' selvaggi di far fuoco frullando un cavicchio di legno aguzzo contro un'asserella: ed anche noi, uomini civilizzati, portiamo, a spese del nostro lavoro muscolare, il fiammifero alla temperatura d'accensione del fosforo.

L'esperienza rappresentata dalla figura 242 si suol ripetere nelle scuole.

Nel cannello metallico è chiusa con un tappo dell'acqua, o meglio dell'alcool: e, facendo ruotare il cannello mentre si tiene stretto fra la morsetta foderata di cuoio, si spende

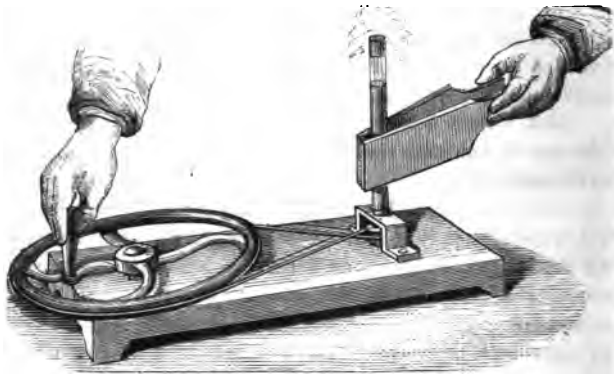



Fig. 242.

un lavoro piuttosto rilevante, il quale invece che aumentare la velocità di rotazione, vince l'attrito, si converte in calore, riscalda il liquido, lo fa bollire, ed il vapore scaglia fuori con forza il tappo.

311. Il calore è una trasformazione del lavoro meccanico. Posto ciò, e se è vero che l'energia non si crea nè si distrugge (115), allo svolgimento di una caloria sarà necessario un numero determinato di chilogrammetri: e questo numero si chiama **equivalente dinamico della caloria.**

312. Ecco alcune delle numerose esperienze, che servirono a determinarlo.

Joule fece ruotare in un calorimetro ad acqua *C* (fig. 243) un sistema di alette, che passavano esattamente attraverso le finestre praticate in alcuni setti fissi nell'interno del vaso calorimetrico, per impedire che il liquido prendesse parte alla rotazione, ed aumentare così la resistenza d'attrito. Il

lavoro motore era fornito dai due pesi uguali P, Q ed il moto era trasmesso col mezzo di fili e di puleggie A, B ruotanti sugl' incrociamenti di quattro rotelle, come nella macchina d'Atwood (77). Il rullo, su cui si avvolgevano i

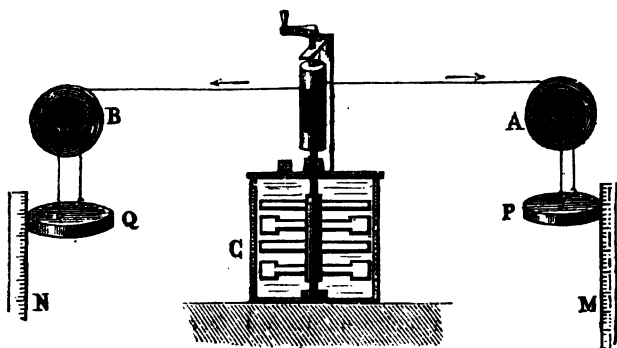



Fig. 243.

fili, poteva rendersi indipendente dalle alette in modo che queste non girassero quando i pesi salivano, ma solamente nella loro discesa.

Applicando a tale macchina le considerazioni del § 112, osserviamo che il lavoro motore misurato dal prodotto $2Ph$ del peso complessivo per l'altezza h, da cui discende, va impiegato a comunicare una certa velocità v al sistema, a vincere l'attrito nell'interno del calorimetro, ed a vincere le resistenze esterne.

La velocità v si può misurare seguendo l'andamento dei pesi lungo i regoli M, N: ad essa corrisponde la forza viva (104,79) $Pv^2:g$, cui veramente bisognerebbe aggiungere la forza viva delle rotelle e del rullo; ma pare che Joule non ne tenesse conto.

Il lavoro R, speso a vincere le resistenze esterne, si poteva determinare avvolgendo i fili nello stesso verso sul rullo in maniera che i due pesi P, Q si facessero equilibrio, e determinando per tentativi il peso addizionale q atto ad imprimere al sistema un moto uniforme mentre il rullo era

indipendente e quindi non trascinava le alette nella propria rotazione. Allora si poteva porre $R = qh$. Indicato poi con a l'equivalente in acqua del calorimetro e con t il riscaldamento prodottovi mercè il lavoro L, che in seguito ad n discese dei pesi dall'altezza h vi sviluppava $C = at$ calorie, Joule poteva stabilire l'equazione:

$$2nPh = n \frac{Pv^2}{g} + nqh + L,$$

d'onde ricavava il numero L di chilogrammetri necessari a svolgere C calorie, e quindi l'equivalente dinamico della caloria:

$$E = \frac{L}{C}.$$

Così egli ottenne come valor medio di 40 esperimenti $E = 423{,}9$; e, dopo aver sostituito all'acqua il mercurio, da 50 misure ottenne $E = 424{,}6$. Poi fece ruotare in seno al mercurio del calorimetro un disco di ferro premuto contro un altro disco simile, e dall'attrito del ferro contro ferro, prendendo la media di 20 determinazioni bene concordanti, giunse al numero $E = 425{,}2$.

313. Hirn ha determinato l'equivalente dinamico della caloria ricorrendo alla percussione. Un grande cilindro di ghisa CD (fig. 244) del peso p', attaccato a due funi, serviva da

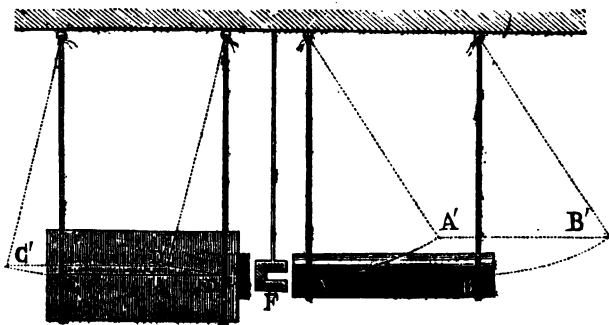



Fig. 244.

incudine, ed aveva davanti un cilindro simile AB, ma di peso minore p, che funzionava da maglio. Fra di loro si tro-

vava un pezzo di piombo F. — Sollevato il maglio ad un'altezza h nella posizione $A'B'$, si lasciava poi cadere, e dopo l'urto si determinava l'altezza h_1, alla quale rimbalzava e l'altezza k, a cui era spinta l'ancudine in $C'D'$. Il lavoro trasformato in calore coll'urto era evidentemente dato da:

$$p(h-h_1)-p'k,$$

e le calorie acquistate dal piombo si potevano determinare, o misurandone il riscaldamento e conoscendone il calore specifico medio, oppure lasciandolo cadere in un calorimetro. Così Hirn trovò $E=424$.

314. Questo importantissimo coefficiente fu anche dedotto da esperienze, nelle quali si faceva passare sotto una pressione determinata dell'acqua attraverso ad un setto poroso. Si ricorse pure ad altri metodi in gran numero, ed i risultati furono abbastanza concordanti, se si pensa alle inevitabili cause d'errore che rendono difficilissime le misure di questo genere. Ad ogni modo si adotta dai più il valore 425, che certamente non si può scostare molto dal vero.

Ammettiamo dunque che *il lavoro di 425 chilogrammetri, trasformato compiutamente in calore, dà luogo ad una caloria.*

Quando avremo imparato a conoscere gli effetti del calore sui gas, potremo riferire altresì la celebre deduzione di Mayer (396), che è la prima in ordine cronologico.

315. Intanto mostriamo che si svolge del calore nel comprimere un gas, e a tal fine ricorriamo all'*acciarino pneumatico* (fig. 167). Attacchiamo in fondo al suo stantuffo un pezzo d'esca, premiamolo rapidamente con un colpo secco, leviamolo subito fuori, e vedremo l'esca accesa.

Anche questo fatto servì a determinare il valore di E. A tal fine s'immerse in un calorimetro una tromba ad aria (simile a quella della figura 198, § 238) insieme ad un recipiente, nel quale con 300 colpi di stantuffo venne portata l'aria alla pressione di 22 atmosfere: e si notò l'inalzamento di temperatura ed il corrispondente sviluppo di calore q, che ne derivava.

Bisogna però osservare che questo calore q non è pro-

dotto solamente dalla compressione del gas, ma anche dall'attrito dello stantuffo contro il corpo di tromba. Quest' ultimo effetto si determina separatamente facendo agire la pompa a chiavette aperte, talchè l'aria non si comprima, ma vi passi semplicemente. Indicata con q_1 la quantità di calore così raccolta nell'apparecchio, quella dovuta alla sola compressione del gas sarà $q - q_1$.

Per calcolare il lavoro impiegato nella compressione si ritiene con sufficiente approssimazione che lo stantuffo nella sua corsa l incontri una forza uguale alla media aritmetica della pressione iniziale p (un'atmosfera) espressa in chilogrammi e la finale p_1, che si misura dopo n colpi; cosicchè l'equivalente dinamico E della caloria sarà dato da:

$$E(q - q_1) = n \frac{p + p_1}{2} l .$$

316. L'ultimo metodo va soggetto ad una grave obbiezione. Infatti, se invece di comprimere un gas si fosse eseguito lo stesso lavoro per deformare una molla a spirale contenuta nel corpo di tromba, non si sarebbe certamente notato altro riscaldamento all'infuori di quello derivante dall'attrito. Il lavoro motore, anzichè originare del calore, si sarebbe trasformato in lavoro potenziale (110), e la molla distendendosi sarebbe pronta a restituircelo. Non potrebbe forse accadere qualche cosa di analogo in seno al gas? Non vediamo forse che funziona esso pure in certo qual modo come una molla, e che è pronto a distendersi quando cessi d'agire la pressione esterna? Chi ci assicura che una parte almeno del lavoro richiesto dalla compressione non sia diventato potenziale, e perciò non abbia prodotto verun riscaldamento nel calorimetro?

A queste domande rispondono le seguenti esperienze. Siano due recipienti in comunicazione fra loro mediante un cannello, che si possa chiudere con una chiavetta, e ciascuno contenga un termometro pronto e sensibile, come, per esempio, quello di Breguet (276). A chiavetta chiusa siano pieni i due recipienti di un gas con forza elastica diversa, e si aspetti che entrambi i termometri dieno la medesima indi-

cazione. Aperta la chiavetta, si vedrà abbassarsi la temperatura in quel recipiente dal quale esce il gas, ed inalzarsi nell'altro. Alla rarefazione, che si stabilisce in queste condizioni, consegue un raffreddamento, ed un riscaldamento alla compressione.

Immersi i due recipienti in un calorimetro, si osservò che i due effetti si compensano, giacchè la temperatura del calorimetro rimase inalterata, quantunque prima un recipiente fosse vuoto e l'altro contenesse dell'aria alla pressione di 22 atmosfere.

Quest'esperienza c'insegna che, se un gas si espande senza eseguire verun lavoro esterno, nè consuma nè produce calore: ossia che la forza viva delle sue molecole rimane inalterata e per conseguenza che non varia la sua energia potenziale interna, sebbene aumenti la distanza media delle molecole.

Il risultato sarebbe affatto diverso se in seno ad un calorimetro si facesse scattare una molla. La sua energia potenziale si trasformerebbe da prima in forza viva visibile, poi darebbe luogo ad un moto oscillatorio, il quale, spegnendosi a causa dell'attrito, originerebbe dell'energia cinetica molecolare, ossia del calore.

Quando si apre un recipiente, ove sia compresso un gas, è vero che questo si distende, esce con impeto, spinge davanti a sè l'aria comunicandole forza viva; ma ciò non avviene a spese di un lavoro potenziale, come nel caso di una balestra che spinge la freccia: bensì a spese della energia termica, giacchè il gas, distendendosi, si raffredda.

Da quanto precede dobbiamo conchiudere che il lavoro interno nei gas, se mai esiste, è così piccolo da sfuggire alle misure di questo genere: e quindi troviamo giustificato il metodo usato al paragrafo precedente per determinare l'equivalente dinamico della caloria, poichè tutto il lavoro della compressione si trasforma in energia termica, come ivi è supposto.

317. Se realmente fosse nullo il lavoro per allontanare od avvicinare comunque fra loro le molecole di un gas, ne verrebbe di conseguenza necessaria che esse molecole non

si attraggono nè si respingono. Invece da esperienze più esatte di Joule e Thomson pare che si esercitino anche fra le molecole dei gas delle azioni deboli sì, ma pur sempre attrattive; cosicchè sarebbe sottratto ad ogni dubbio che la espandibilità di questi corpi sia dovuta alla loro velocità molecolare, come abbiamo svolto al § 281 e seguenti.

318. Finora abbiamo considerato la trasformazione del lavoro in calore; ma la trasformazione inversa non ci è meno famigliare, dacchè le macchine a vapore hanno preso tanta parte nella nostra vita industriale ed economica. L'energia potenziale dell'affinità fra il combustibile e l'ossigeno dell'aria vi viene trasformata in energia termica (269), e questa in energia visibile. E fu constatato che il vapore uscendo dalla macchina ha in sè meno calore che entrandovi, in ragione del lavoro eseguito: ed anzi fu misurato il numero dei chilogrammetri ottenuti per ogni caloria scomparsa, e fu trovato abbastanza prossimo a 425. Se si pensa alla difficoltà somma di siffatte misure, si ha per tal modo una nuova conferma che l'equivalente dinamico della caloria è costante, come richiede la legge della conservazione dell'energia.

Conchiudiamo che un chilogrammetro equivale a calorie:

$$\frac{1}{E}=\frac{1}{425}$$

e che per conseguenza una dinamía assòluta, uguale (99) ad $1:g$ chilogrammetri, equivarrà a calorie:

$$\frac{1}{Eg}=\frac{1}{425\times 9{,}8}=\frac{1}{4165}.$$

319. Il calore, oltre che avere un'origine meccanica, può essere generato dalle reazioni chimiche. Abbiamo già notato (269) che la combinazione di due sostanze si concepisce come una trasformazione di energia potenziale in energia di moto molecolare. Le molecole eterogenee, obbedendo alla loro mutua affinità, si precipitano le une sulle altre con grande velocità e formano così delle nuove molecole alle quali rimane la forza viva acquistata negl'incontri.

Non è qui il luogo d'intraprendere lo studio della **termochimica**, ossia lo studio del lavoro delle affinità chi-

miche, fondato sulle misure del calore svolto nelle combinazioni. Ma sarà conveniente l'accennare almeno come tali misure sieno state istituite, e riferirne alcuni risultati.

320. Quando si tratti di reazioni fra liquidi, l'apparecchio, che presenta le migliori garanzie, è il calorimetro di Berthelot, già descritto al § 298 e rappresentato dalla figura 239. Con opportune modificazioni ed aggiunte al vaso calorimetrico *G* esso può servire anche in tutti gli altri casi.

Con esso si verificano perfettamente le seguenti leggi, che derivano dal principio della conservazione dell'energia:

1° Il calore svolto in una data reazione chimica è indipendente dal tempo, che essa impiega a compiersi.

2° È indipendente dalle azioni intermedie, purchè il sistema de' corpi, che vi prendono parte, passi da uno stesso stato iniziale ad uno stesso stato finale.

3° Per ricondurre il sistema nelle condizioni iniziali bisogna somministrargli la medesima quantità di calore, che ha svolta nella trasformazione inversa.

321. Il calore prodotto nelle combustioni fu misurato, fra gli altri, da Favre e Silbermann col calorimetro rappresentato in sezione dalla figura 245, il quale non differisce essenzialmente dal precedente se non che nel vaso calorimetrico. Nell'acqua, ch'esso contiene, è immersa insieme al termometro e all' agitatore *U* la *camera di combustione A*, ove si dispongono le cose in modo conveniente a seconda che si tratta di solidi o di gas. L'ossigeno, o l'aria, vi arriva da un gasometro pel cannello *J*,

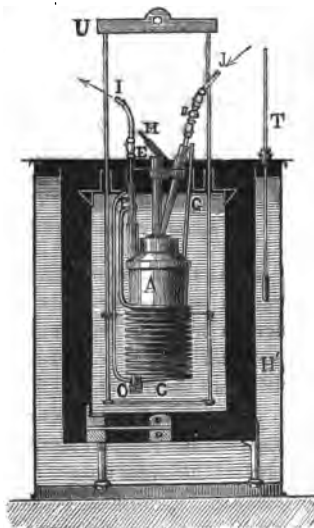



Fig. 245.

ed investe il combustibile contenuto in una panierina di platino se è solido, o guidato dal cannello *G* se gasoso. I prodotti della combustione circolano per un lungo serpentino *C*, si raccolgono in *O* se liquidi, o vanno pel tubo *I* in un gasometro se aeriformi. La canna *E*, chiusa in cima da due lastrine di vetro, permette, insieme allo specchio inclinato *H*, di sorvegliare l'andamento della combustione.

Il **potere calorifico** di un combustibile è il numero di calorie che svolge quando ne brucia *completamente* 1^{Kg}. Si constatò, com'era prevedibile, che non varia adoperando ossigeno più o meno diluito con azoto. Ed eccone i valori, quali risultarono dalle esperienze di Favre e Silbermann, coll'avvertenza che i prodotti della combustione fossero acqua ed anidride carbonica (o solforosa).

Idrogeno	34462
Carbone di legna	8080
Grafite	7811
Diamante	7770
Zolfo	2221
Idrogeno protocarbonato (Metane) CH_4	13063
Idrogeno bicarbonato (Etilene) C_2H_4	11858
Etere etilico $C_4H_{10}O$	9028
Alcool C_2H_6O	7184
Acido stearico $C_{18}H_{36}O_2$	9716
Essenza di trementina $C_{10}H_{16}$	10874
Ossido di carbonio CO	2408
Solfuro di carbonio CS	3400

322. Gli animali, qual più qual meno, hanno una temperatura interna superiore a quella dell'ambiente. Nei mammiferi e negli uccelli (animali a sangue caldo) la temperatura del sangue è pressochè indipendente dalla esterna. Nell'uomo sano è di 37°. Nel febbricitante aumenta di qualche grado; negli altri mammiferi è di poco diversa; negli uccelli sta sui 40°. Nei rettili e nei pesci è di un grado o due superiore all'ambiente.

Tutti gli animali cedono adunque continuamente del calore ai corpi circostanti e in tanto maggiore copia, quanto maggiore è il disequilibrio delle temperature. Essi esegui-

scono inoltre del lavoro meccanico, e con ciò hanno mantenuto viva per tanti anni l'illusione che fosse possibile il moto perpetuo (112). Ma in oggi siamo tentati a sorridere di compassione se non di scherno, e a dubitare quasi del senno di tanti uomini ingegnosissimi, i quali consideravano l'animale come una macchina, che andasse da sè senza bisogno di venir caricata e richiedesse il cibo solamente per essere lubrificata o tutto al più pel risarcimento dei congegni, che nel continuo attrito dovevano consumarsi. Oggi sappiamo bene che con gli alimenti s'introduce nell'organismo l'energia da spendere sotto forma di calore o di lavoro. Sappiamo che un animale aspira ossigeno dall'aria ed emette, come un focolare, anidride carbonica e vapor d'acqua: e ci rendiamo ragione del perchè nei climi freddi e nei tempi di lavoro si richieda una alimentazione più abbondante che nel caldo e nell'ozio.

Ma sono state fatte anche delle esperienze dirette in conferma di questa spiegazione. Chiuso un animale in un calorimetro, fu misurato l'ossigeno da esso consumato, l'acqua e l'anidride carbonica svolte ed il calore ceduto sia nello stato di quiete che in quello di lavoro; ed i risultati sperimentali sono in accordo colle vedute teoriche. Quando l'animale lavora consuma più ossigeno, svolge più calore che quando riposa; ma il calore svolto in più non è in ragione dell'ossigeno consumato: bensì in deficienza a motivo del lavoro eseguito.

323. Non v'ha dunque alcun dubbio che il **calore animale** ed il **lavoro muscolare** non siano originati da una trasformazione dell'energia potenziale chimica contenuta negli alimenti, cioè nelle carni d'altri animali, o nei prodotti vegetabili. E donde proviene questa? Proviene forse dalla terra? No: proviene dal sole. Ed ecco come. È noto che le piante assorbono, sotto l'azione della luce, l'anidride carbonica, ne fissano il carbonio ne' loro tessuti ed espirano dell'ossigeno libero. In questo lavorío è vinta l'affinità chimica del carbonio per l'ossigeno, ed è l'energia proveniente dal sole, che la vince. Così si accumulò lentamente nelle lussureggianti foreste delle epoche geologiche

quella grande provvista di energia, che ora ritroviamo nelle miniere di carbon fossile e che è un fattore tanto importante della civiltà moderna.

Parimente è l'energia del sole che solleva l'acqua del mare, la raccoglie sui monti, di dove scendendo fornisce il lavoro motore dei mulini, delle seghe, dei magli, ec. Come pure è il calore solare che agita l'atmosfera e gonfia le vele dei bastimenti. Spento il sole, si verificherebbe alla superficie della terra il solo moto di flusso e riflusso dovuto all'attrazione del sole e della luna (169). Vediamo adunque che, in ultima analisi, la vita tutta quanta non è che un insieme di continue e svariatissime trasformazioni dell'**energia solare.**

324. La quantità di calore irradiata dal sole si misura col **piroeliometro** (fig. 246). Una scatola cilindrica *A* di argento sottilissimo è piena di acqua, in cui pesca il bulbo di un termometro. Parallelo al fondo della scatola ed all'altra estremità del termometro si trova un disco *B*, il quale dev'essere tutto nell'ombra portata dalla scatola, se si vuole che i raggi del sole cadano perpendicolarmente su questa, che è affumicata per meglio assorbirli.

Fig. 246.

Supponiamo che l'apparecchio contenga dell'acqua fredda e determiniamone il riscaldamento e con esso la quantità di calore *q*, che riceve dall'ambiente in 5 minuti, mentre il tutto è protetto dai raggi solari con uno schermo. Esponiamo per altri 5^m il fondo della scatola ai raggi diretti del sole e determiniamo le *Q* calorie così raccolte. Finalmente determiniamo quelle *q'* acquistate all'ombra nei 5^m successivi. Potremo ritenere con buona approssimazione che durante i 5^m di sole,

sia stata comunicata dall' ambiente all' apparecchio una quantità di calore media fra le due determinazioni estreme, e quindi dal sole la quantità:

$$Q=\frac{q+q'}{2}.$$

Ma istituendo questa misura a ciel sereno ed a varie ore del giorno, si ottiene un risultato diverso, secondo che i raggi del sole hanno da fare una via più o meno lunga attraverso alla nostra atmosfera, che in parte li assorbe riscaldandosi. Tenuto il debito conto di tale circostanza e della porzione di calore, che vien mandata indietro dal fondo della scatola, quantunque affumicato, e che però non contribuisce a riscaldare l' apparecchio, Pouillet ha conchiuso che, se l' atmosfera non esistesse, arriverebbero dal sole ad una superficie di 1^{m^2} in un minuto $17^{cal.},633$.

D' onde si deduce che la metà illuminata della superficie terrestre riceverebbe in questa ipotesi tanto calore, quanto il circolo massimo condotto perpendicolarmente ai raggi solari, e cioè (EUCLIDE, *App.* 11) calorie:

$$17,633\pi R^2.$$

Se questo calore si distribuisse uniformemente su tutti i punti dell' emisfero illuminato, ciascun metro quadrato ne riceverebbe (EUCLIDE, *App.* 29):

$$\frac{17,633\pi R^2}{2\pi R^2}=8,8165.$$

Siccome poi ogni punto della terra non riceve calore dal sole che la metà del tempo, così su ciascun metro quadrato arriverebbero in un anno calorie:

$$^1/_2\times 8,8165\times 60\times 24\times 365=2\,316\,976.$$

Le quali sarebbero sufficienti a fondere uno strato di ghiaccio, che involgesse tutta la terra con una grossezza di 31^m circa.

Se ora s' imagina tracciata attorno al sole una sfera col raggio medio dell' orbita terrestre, sarà facile calcolarne la superficie e, riflettendo che ad essa arrivano in un minuto $17^{cal.},633$ per 1^{m^2}, dedurne che il sole emette 84 888 calorie

al minuto; ossia più di quante se ne potrebbero ottenere bruciando 10^{Kg} di carbone.

È chiaro che tutti questi numeri sono soltanto approssimativi, e non possono servire che a dare così all' ingrosso un' idea della enorme quantità di calore irradiata dal sole.

325. Qui si presenta la questione dell' origine di tanta energia. Che il sole sia un corpo rovente, o che sia un combustibile ardente, non si può ammettere; perchè nelle più grasse ipotesi si sarebbe spento in meno che non durino i tempi storici, mentre invece abbiamo indizio che da 40 secoli la temperatura della terra non si è abbassata sensibilmente. È invece plausibilissima la spiegazione, che deriva il calore solare da un continuo trasformarsi dell' energia potenziale della gravitazione (142).

326. Ammettendo che in principio la materia del sistema solare fosse diffusa a mo' di nebbia sottilissima e che coll' andar del tempo si sia agglomerata obbedendo all' attrazione universale, Helmholtz ha calcolato il lavoro eseguito in tale condensazione, la parte, che ne rimane sotto forma di forza viva de' pianeti, e l' altra parte, che è tuttora allo stato potenziale, e ne ha dedotto la quantità di calore che si dev' essere svolta.

Ha trovato così che ora non sussiste più che la 454^{esima} parte dell' energia meccanica primitiva e che il resto si è trasformato in tanto calore, quanto ne potrebbe venir sviluppato dalla combustione di una massa di carbone uguale a 3500 volte la massa dell' intero sistema solare.

Ad onta di ciò riman sempre una enorme quantità di energia meccanica. Basti riflettere che la forza viva di traslazione della terra equivale al calore di combustione di 14 globi terrestri tutti di carbonio; e che equivale a 400 volte tanto l' energia di posizione della terra rispetto al sole.

327. Questa immane trasformazione di lavoro in calore, che si è compiuta coll' andar del tempo negli spazi planetari, continua ancora al dì d' oggi: e ce ne offrono esempio le stelle cadenti, gli aeroliti o bolidi (136). È appunto col suo mezzo che spieghiamo il copioso calore emanante dal sole. La massa di quest' astro si trova distribuita

in un volume così grande da determinare una densità straordinariamente piccola; la quale andrebbe aumentando di continuo, e basterebbe una diminuzione di un decimillesimo del diametro solare per sopperire alle perdite di calore per una ventina di secoli. Tale diminuzione può venir compensata in parte dalla materia cosmica, che continuerebbe a cadere tuttavia sul sole; ma anche senza di ciò sarebbe così piccola da sottrarsi alle più esatte misurazioni astronomiche.

—

CAPITOLO XVII.

Dilatazione termica dei solidi e dei liquidi.

328. Studieremo ora gli effetti che il calore produce sui corpi, e cominceremo dalla **dilatazione dei solidi.**

Abbiamo già veduto (9) che il volume aumenta in generale col riscaldamento. Ma si può prendere di mira l'aumento totale del volume, detto **dilatazione cubica:** o l'aumento di lunghezza d'una dimensione del solido, che si chiama **dilatazione lineare.**

Si suole misurare la dilatazione lineare fra due temperature t ed s dal rapporto dell'allungamento alla lunghezza misurata a 0°, essa sarà dunque:

[1] $$\Lambda = \frac{l_s - l_t}{l_0} ,$$

se l_0, l_t, l_s indicano le varie lunghezze, che assume una medesima retta tracciata nel solido secondo che la temperatura è di 0°, t°, s°.

329. Si chiama poi **coefficiente medio di dilatazione lineare** il rapporto fra la dilatazione ed il corrispondente intervallo di temperatura: esso è dato da:

[2] $$\lambda = \frac{\Lambda}{s - t} = \frac{l_s - l_t}{(s - t) l_0} ,$$

e significherà l'allungamento medio che subisce l'unità lineare (determinata a 0°) quando venga riscaldata di 1°.

Se per qualsiasi temperatura si trovasse che ad un dato corpo compete costantemente lo stesso valore di λ, ossia se quel corpo si allungasse proporzionalmente alla temperatura, vorrebbe dire ch'esso segue nel dilatarsi la stessa legge seguita dalla sostanza termometrica, che è l'aria (278). Ciò non si verifica mai con tutto il rigore; ma il più delle volte nella pratica si può ritenere, senz' errore sensibile, che λ sia indipendente dalla temperatura.

330. Prendiamo adunque a considerare da prima il caso che tale approssimazione sia permessa, cioè trascuriamo le variazioni del coefficiente di dilatazione lineare: e riferiamo i seguenti numeri, che valgono fra 0° e 100° e che furono determinati con mezzi delicatissimi, descritti nei trattati speciali.

DILATAZIONE LINEARE PER UN GRADO, NELL' INTERVALLO FRA 0° E 100°.

	λ da	λ a
Platino	0,000 007 49 (Froment)	0,000 009 07 (Fizeau)
Oro	14 01 (Ellicot)	15 51 (Laplace e Lavoisier)
Piombo	27 86 (Daniell)	29 54 (Prinsep)
Argento	19 10 (Lavoisier)	20 83 (Troughton)
Rame	16 98 (Fizeau)	17 84 (Borda)
Ottone	18 23 (Ellicot)	19 33 (Smeaton)
Ferro	11 56 (Borda)	14 40 (Trougton)
Stagno	19 38 (Lavoisier e Laplace)	22 88 (Smeaton)
Zinco fuso	29 42 (Smeaton)	29 68 (Horner)
— battuto	31 08 (Id.)	34 07 (Struve)
Acciaio	10 74 (Horner)	11 90 (Troughton)
— temperato	12 25 (Smeaton)	13 75 (Berthoud)
Diamante	1 32 (Fizeau)	
Flint	8 12 (Laplace e Lavoisier)	8 72 (Laplace e Lavoisier)
Vetro senza piombo	8 61 (Dulong e Petit)	9 18 (Id. id.)
Marmo bianco	8 49 (Destigny)	10 72 (Dunn e Sang)
Mattoni	4 92 (Adie)	5 50 (Adie)

LEGNI PERPENDICOLARI O PARALLELI ALLE FIBRE FRA 2° E 34°
(secondo E. VILLARI).

	Perpendicolari.	Paralleli.
Bosso	0,000 061 4	0,000 002 57
Abeto	58 4	3 71
Querce	54 4	4 92
Mogano	40 4	3 61
Pioppo	36 5	3 85
Pino	34 1	5 41
Castagno	32 5	6 49

Il coefficiente di dilazione trasversale dei legni è maggiore di quello degli altri solidi: il coefficiente longitudinale è minore.

331. Nell'ipotesi che il coefficiente di dilatazione λ sia indipendente dalla temperatura, risolveremo i seguenti problemi:

1° Data la lunghezza l_0 a 0° d'un corpo qualunque, calcolarne la lunghezza l_t a t°.

Stando alla definizione di λ, ciascun metro misurato a 0° si allunga di λ per ogni grado d'aumento di temperatura e per t° diventerà $1 + \lambda t$, per cui:

$$l_t = l_0 (1 + \lambda t).$$

L'espressione fra parentesi è chiamata **binomio di dilatazione.**

2° Reciprocamente, data la lunghezza l_t a t°, quella a 0° risulta essere:

$$l_0 = \frac{l_t}{1 + \lambda t}.$$

3° Data la lunghezza l_t a t°, determinare quella l_s, ad s°.

Indicato con l_0 ciò che diventerebbe a 0°, sarà:

$$l_t = l_0 (1 + \lambda t); \qquad l_s = l_0 (1 + \lambda s),$$

da cui:

$$l_s = l_t \frac{1 + \lambda s}{1 + \lambda t}.$$

4° Determinare la lunghezza esatta di un oggetto misurato con un metro alla temperatura t.

Se il metro è giusto, come suol costruirsi, a 0° e se è composto d'una sostanza col coefficiente di dilatazione λ, sarà aumentato di λt a t°: e, se allora è contenuto n volte nella lunghezza dell'oggetto da misurare, questa sarà di metri $n(1+\lambda t)$.

332. Ma nelle ricerche di grande esattezza, e più ancora nelle considerazioni teoriche, non è permesso trascurare le variabilità del coefficiente di dilatazione colla temperatura. Allora si ricorre a considerazioni analoghe a quelle da noi riferite, parlando del calore specifico (304). In generale una lunghezza l_t a t° si può esprimere colla seguente formola ove figura la lunghezza l_0, cui essa si ridurrebbe a 0°, e dove a, b, c,... sono numeri da determinarsi sperimentalmente per ciascun corpo:

$$l_t = l_0 (1 + at + bt^2 + ct^3 + \ldots)$$

ed analogamente per la temperatura s:

$$l_s = l_0 (1 + as + bs^2 + cs^3 + \ldots) ,$$

d'onde il corrispondente coefficiente di dilatazione medio (329) assumerà l'espressione:

$$\lambda = \frac{l_s - l_t}{l_0 (s - t)} = a + b(s + t) + c(s^2 + st + t^2) + \ldots$$

Come si vede, esso non è costante; ma dipende da t ed s. Se ora imaginiamo che l'intervallo di temperatura considerato vada continuamente diminuendo per modo che t rimanga costante e s gli si avvicini, il valore di λ si avvicinerà via via ad un limite, che potremo ottenere facendo $t = s$, e sarà:

$$\lambda_t = a + 2bt + 3ct^2 + \ldots$$

Questo valore limite ha preso il nome di **coefficiente di dilatazione vero** per la temperatura t.

333. Ricorrendo ad una costruzione grafica, risulterà più manifesto il significato di tali coefficienti medio e vero.

Prendiamo a contare le temperature sulla retta OX (fig. 247) e gli allungamenti dell'unità lineare sulle perpen-

dicolari condotte ai punti corrispondenti, e riuniamo al solito gli estremi superiori di queste perpendicolari con un tratto continuo $OMNP$. Se T_2P rappresenta l' allungamento prodotto dal passaggio da 0° a 100°, il coefficiente di dilatazione medio (329) in quest' intervallo sarà uguale a $\frac{T_2P}{OT_2}$, e quello fra le temperature t e s, rappresentate da OT, OT_1, sarà $\frac{T_1N - TM}{TT_1} = \frac{HN}{MH} = \frac{TM}{ST}$.

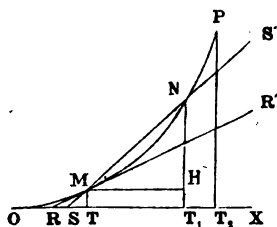



Fig. 247.

Se imaginiamo ora che s decresca con continuità, il punto N si sposterà sulla curva accostandosi ad M e la secante $SMNS'$ ruoterà fino a che, coincidendo N con M, essa prenderà la posizione della tangente RMR': ed il rapporto ora considerato $\frac{TM}{ST}$, cioè il coefficiente medio, si avvicinerà via via al coefficiente vero per raggiungerlo finalmente ed acquistare il valore di $\frac{TM}{RT}$.

È abbastanza giustificato di dire che il coefficiente vero, per es., a 40° coincida coll' allungamento da 40 a 41°, solo perchè la variazione di esso in quest' intervallo è così piccola da sfuggire a qualunque misura.

334. Richiamando l' espressione data (332) al coefficiente vero $\lambda_t = a + 2bt + 3ct^2 + \dots$, facciamo notare che in generale pei solidi più comuni bastano due sole costanti (a e b) per esprimere come ne varii la lunghezza con la temperatura: e riferiamo alcuni valori numerici determinati da Matthiessen:

	a	b
Zinco	0,000 027 41	0,000 000 023 3
Piombo	27 26	07 4
Stagno	20 33	26 3
Argento	18 09	13 5
Rame	14 81	18 5
Oro	13 58	11 2
Platino	08 51	03 5

L'ebanite, ossia la gomma indurita nera che serve, per es., a fare i pettini, ha, secondo Kohlrausch, il coefficiente vero di dilatazione lineare:

$$\lambda_t = 0{,}000\,061 + 0{,}000\,000\,76t,$$

cioè così grande che, se si facesse un termometro a mercurio col bulbo d'ebanite, il mercurio (344) vi scenderebbe all'inalzarsi della temperatura.

335. La **dilatazione cubica** è l'aumento di volume, che subisce un corpo riscaldandosi. Anche in questo caso si suole prendere per volume iniziale quello corrispondente a 0°, ed in generale si possono ripetere tutte le considerazioni fatte intorno alla dilatazione lineare. Ma v'ha di più: una volta determinato il coefficiente di dilatazione lineare, si può dedurne immediatamente quello di dilatazione cubica moltiplicandolo per 3, colla sola condizione che si tratti di **corpi isotropi,** cioè costituiti ugualmente in tutte le direzioni, e quindi aventi per tutti i versi il medesimo coefficiente di dilatazione lineare. Il legno, per es., non sarebbe in questo caso (330), nè vi sarebbero i corpi cristallizzati nei sistemi diversi dal monometrico.

I corpi isotropi nel dilatarsi conserveranno forma simile alla primitiva, poichè le varie dimensioni s'accresceranno proporzionalmente: e siccome per le figure solide simili i volumi sono nella ragione triplicata delle dimensioni omologhe (EUCLIDE XII, *Eser.* 8), così, chiamato V_0 il volume a 0° e V_t, quello a t° sarà:

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{l_t^3}{l_0^3} = (1 + \lambda t)^3 = 1 + 3\lambda t + 3\lambda^2 t^2 + \lambda^3 t^3,$$

e siccome i termini moltiplicati per le potenze di λ superiori alla prima sono minori degli errori inevitabili nelle determinazioni sperimentali, così potremo trascurarli e scrivere:

$$V_t = V_0\,(1 + 3\lambda t),$$

d'onde risulta che $3\lambda t$ è l'aumento dell'unità di volume do-

vuto ad un riscaldamento di t°, e 3λ quello dovuto ad un grado, ossia il coefficiente di dilatazione cubica, come si voleva dimostrare.

Ma non sarà superfluo verificare con un esempio se è veramente lecito di trascurare le potenze di λ superiori alla prima: ed a tal uopo prenderemo il coefficiente di dilatazione dello zinco (330), che è il maggiore:

$$\begin{aligned} \lambda &= 0{,}000\,03 \\ \hline 3\lambda &= 0{,}000\,09 \\ 3\lambda^2 &= 0{,}000\,000\,002\,7 \\ \lambda^3 &= 0{,}000\,000\,000\,000\,027 \\ \hline (1+\lambda)^3 &= 1{,}000\,090\,002\,700\,027 \end{aligned}$$

Ora, nelle esperienze per determinare λ, si può appena contare sulla esattezza della quarta cifra significativa; dunque sarebbe illusorio il tener conto delle seguenti, sulle quali appunto comincierebbero ad avere influenza i termini trascurati.

336. Ritenendo, come al § 331, che il coefficiente di dilatazione cubica sia costante, potremo risolvere i problemi, che si riferiscono ai volumi, analoghi ai quattro, che contemplano le lunghezze, col sostituire alle l i volumi v: ed al coefficiente λ il coefficiente di dilatazione cubica 3λ, che chiameremo α.

Risolveremo inoltre i problemi seguenti:

1° Conoscendo il peso specifico p_0 di un corpo a 0°, dedurne il peso specifico p_t a t°.

Dalla relazione (14):

$$P = Vp,$$

fra il peso, il volume ed il peso specifico, risulta:

$$V_0 p_0 = V_t p_t = V_0 (1 + \alpha t) p_t,$$

da cui:

$$p_t = \frac{p_0}{1 + \alpha t}.$$

2° Dato il peso specifico p_t a t°, determinare quello ad s°.

Per la stessa ragione di dianzi sarà:

$$P = V_0 (1 + \alpha t) p_t = V_0 (1 + \alpha s) p_s ,$$

d'onde:

$$p_s = p_t \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha s} .$$

3° Essendo noti i due pesi specifici alle temperature t ed s, dedurne il coefficiente di dilatazione lineare.

Dalla precedente si ricava il coefficiente di dilatazione cubica:

$$\alpha = \frac{p_t - p_s}{s p_s - t p_t} ,$$

e da questa (335):

$$\lambda = \frac{\alpha}{3} .$$

337. In alcuni casi si misura coll'esperienza il coefficiente di dilatazione lineare e triplicandolo se ne deduce, come abbiamo veduto, quello di dilatazione cubica; ma più spesso i corpi non si hanno in quantità bastevole, o non si prestano per essere foggiati in regoli. Allora si procede all'opposto, si determina cioè direttamente, come vedremo (352), quest'ultimo coefficente, e si divide per 3, come fece Matthiessen per trovare i numeri riferiti al § 334.

338. Nelle applicazioni bisogna tener conto della dilatazione termica, la quale potrebbe dar luogo ad inconvenienti. Così, essendo i metalli molto più dilatabili dei materiali da costruzione e dei legnami, bisogna che, per es., le grate de' fornelli non sieno murate; ma sieno libere d'ingrandirsi senza premere la muratura, altrimenti questa si sfascierebbe. Nelle tettoie di zinco, non bisogna inchiodare la lamiera sulla travatura; ma incanalarla in apposite guide, ove abbia agio di scorrere. Fra le verghe delle ferrovie è mestieri lasciare un breve interstizio, ec.

È intensissima la pressione esercitata da un corpo contro gli ostacoli, che si oppongono alle sue variazioni di volume, e fu utilizzata per raddrizzare dei muri che strapiombavano. Delle sbarre di ferro attraversavano i due muri opposti, e mentre venivano riscaldate, si stringevano all'esterno dei forti dadi a vite. La contrazione del ferro nel

successivo raffreddamento era così forte, da ravvicinare i muri. Una ruota, fasciata con un cerchio di ferro caldo, viene poi tenuta molto stretta dopo il raffreddamento.

339. La forza, colla quale un corpo si contrae nel raffreddarsi, è uguale alla trazione necessaria per allungarlo.

Così, per es., una spranga di ferro richiede (160) per ogni mm^2 di sezione un 1^{Kg} per aumentare la propria lunghezza di 0,000 048 e, (330) riscaldata di 100°, si dilata di circa 0,0012 ossia 25 volte di più. Dunque nel raffreddarsi di altrettanto eserciterà una trazione di 25^{Kg} per ogni mm^2, e di 2500 per ogni centimetro.

Si può rendere evidente questo fatto coll'apparecchio della figura 248. Una stanghetta quadra *C* di ferro battuto, grossa 15^{mm} e lunga 25^{c} ha un foro *D* ad orlo tagliente ed

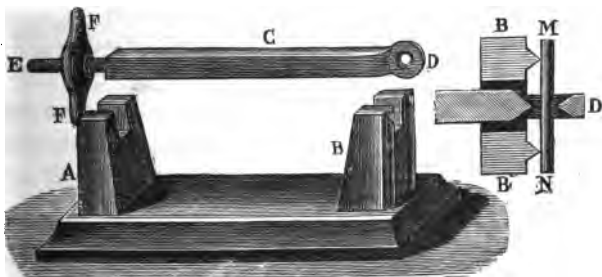
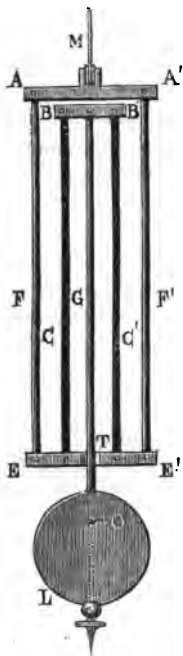



Fig. 248.

all'altro estremo una vite *E* col proprio dado *F*. Si dispone arroventata nel robusto sostegno *AB* di ferro fuso, s'infila nel foro *D* un bastoncino di ghisa *MN*, grosso 9^{mm}, mettendolo a contrasto contro i due spigoli di *B;* poi si stringe il dado, e si raffredda la stanghetta versandovi acqua. Allora il bastoncino si rompe nel mezzo, e i due pezzi saltano via.

340. Il pendolo applicato agli orologi per regolarne il moto (89) andrà soggetto a continue variazioni di lunghezza per effetto degli sbilanci di temperatura; ma, allungandosi, compirà oscillazioni più lente, e conseguentemente l'orologio ritarderà. Sono esenti da questo difetto i **pendoli a**

compensazione. La figura 249 ne rappresenta uno formato da una molla M d'acciaio, che porta il telaio $AFEEF'A'$, al lato inferiore del quale sono fissate le due asticelle CC' di zinco colla sbarretta BB' ed il bastoncino discendente G d'acciaio che, passando liberamente per un foro in T, porta la lente L.

Sia O il centro d'oscillazione (88), la cui distanza dal punto di sospensione rappresenterà la lunghezza l del pendolo. Si tratta di scegliere le asticelle in modo che l sia indipendente dalla temperatura. A tal fine indichiamo con a la lunghezza a 0° di M ed F presi insieme, con b la distanza da BB' ad O e con z la lunghezza delle asticelle di zinco; ed esprimiamo colla seguente equazione che l debba avere lo stesso valore a t° come a 0°:

$$l = a + b - z = (a + b)(1 + \lambda t) - z(1 + \lambda' t),$$

dove λ e λ' sono i coefficienti di dilatazione lineare del ferro e dello zinco. Da essa si deduce:

$$a + b = \frac{\lambda'}{\lambda} z.$$

Fig. 249.

Le lunghezze complessive dei due metalli devono dunque essere in ragione inversa dei loro coefficienti di dilatazione. Ma, essendo necessariamente $a + b$ più che doppio di z, è chiaro che se si vogliono adoperare cinque asticelle sole, come nella figura, bisognerà scegliere dei metalli i cui coefficienti sieno in un rapporto maggiore di 2.

A questa condizione sodisfano lo zinco e l'acciaio, pei quali (330) è $\lambda' : \lambda = 29 : 11$; ma non così l'ottone ed il ferro, pei quali è circa $\lambda' : \lambda = 3 : 2$, e coi due ultimi metalli sono necessarie almeno nove asticelle: cioè quella di mezzo e due coppie discendenti di ferro, e due coppie ascendenti d'ottone.

Ma non vi fidate dell'apparenza se comperate un orologio compensato: guardate almeno se le asticelle sono fisse o libere nei punti voluti.

341. Una striscia di lamiera di ferro unita insieme e ribadita con una striscia uguale di rame, costituisce una riga (fig. 250), che starà in piano ad una sola temperatura, per es. a 20°, e si piegherà a tutte le altre come indica la figura, ove il nero rappresenta il ferro meno dilatabile del rame.

0°
20°
100°

Fig. 250.

Abbiamo già imparato a conoscere il termometro di Breguet (276), che è fondato su questo fatto. E se ne trae partito anche per compensare gli orologi da tasca, i quali vengono regolati dal bilanciere a spirale (157). Salendo la temperatura, lo spirale s'allunga, la sua forza elastica di flessione diminuisce (156), e le oscillazioni si farebbero più lente (87) anche se il momento d'inerzia del bilanciere rimanesse costante, mentre invece aumenta (125) perchè si dilata esso pure. Ma si capisce che, se il momento d'inerzia venisse a diminuire convenientemente insieme alla forza elastica dello spirale, si potrebbe sottrarre la durata d'oscillazione all'influenza della temperatura. A tal fine si dà al bilanciere la forma indicata dalla figura 251, costruendo i tre archi con lamine bimetalliche e disponendo dal lato concavo il metallo meno dilatabile. Così col riscaldamento i tre pesi vengono ravvicinati all'asse di rotazione, ed il momento d'inerzia diminuito (125) compensa l'allungamento dei raggi e dello spirale.

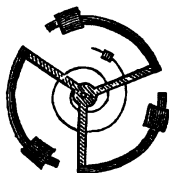



Fig. 251.

342. Siccome il volume de' liquidi non si può misurare che quando essi sono contenuti in recipienti, così bisogna distinguere la loro **dilatazione apparente** dalla **dilatazione assoluta**. Infatti, se un pallone di vetro con collo sottile è pieno di un liquido, e si tuffa nell'acqua calda, si vedrà dapprima scendere la colonna liquida nel cannello,

perchè il riscaldamento non si è propagato nell'interno; ma poi si vedrà salire.

La dilatazione assoluta è quella che si osserverebbe entro recipienti divisi in parti di uguale capacità, se la sostanza del recipiente non si dilatasse; ossia è l'aumento reale del volume di una data massa liquida: ed il **coefficiente di dilatazione assoluta** si definisce precisamente come quello di dilatazione cubica de' solidi (335).

Per intenderci intorno alla dilatazione apparente, premetteremo che un vaso aumenta di capacità colla temperatura nello stesso modo che aumenterebbe di volume un solido, il quale lo riempisse perfettamente, ed avesse costituzione chimica e fisica identica a quella delle pareti del vaso. E per fissare le idee supporremo che il vaso, per es. di vetro, sia diviso in centimetri cubi a 0°, e contenga V centimetri cubi di un liquido alla stessa temperatura. Dopo il riscaldamento fino a t°, ciascun centimetro cubo sarà diventato $1+K$, avendo indicato con K la dilatazione del vetro fra 0 e t°: e, se il liquido occupa ora V' divisioni, vorrà dire che ha assunto il volume (331, 4°) di centimetri cubi $V'(1+K)$. Ma se Δ è la sua dilatazione assoluta, nell'intervallo da 0° a t°, questo volume potrà anche esprimersi con $V(1+\Delta)$. Quindi sarà:

$$V'(1+K)=V(1+\Delta).$$

L'aumento apparente di volume sarà dunque $V'-V$, e la dilatazione apparente, stando alla [1] del § 328, sarà:

$$\delta=\frac{V'-V}{V}=\frac{\Delta-K}{1+K} \qquad \text{da cui:} \qquad \Delta=\delta+K+\delta K\,.$$

Trascurando il prodotto δK delle due frazioni piccolissime, non si commette errore sensibile, e si potrebbe verificare come al § 335.

Dunque:

$$\Delta=\delta+K, \tag{1}$$

ossia la dilatazione assoluta è sensibilmente uguale alla somma della dilatazione apparente del liquido e della dilatazione cubica del vaso.

343. La formola [1] può servire a determinare la dila-

tazione assoluta Δ di un liquido misurandone la dilatazione apparente δ entro un recipiente, di cui si conosca la dilatazione cubica K. E per determinare quest'ultima, si potrebbe misurare direttamente la lineare e poi triplicarla (335). Ma tale metodo non è molto esatto, perchè le varie specie di vetro si dilatano in modo diverso, e perchè, costruendo anche una bacchetta o una canna collo stesso vetro della medesima fusione col quale si soffia il recipiente, non si è sicuri che recipiente e bacchetta si dilatino in modo uguale, dipendendo le loro proprietà fisiche dalla rapidità con cui si raffreddano dopo la fusione.

Ed a questo proposito rammenteremo le *lagrime bataviche* ed i *matracci di Bologna*, che si ottengono appunto con una specie di tempera (159), e nei quali l'equilibrio molecolare è così instabile che scoppiano ad ogni minima scalfittura.

344. Messa in rilievo questa incertezza, si capisce quanto sia importante trovare un metodo per determinare la dilatazione assoluta di un liquido indipendentemente dalle variazioni di volume e di forma del vaso che lo contiene. E questo metodo fu ideato da Boyle e messo in opera da Dulong e Petit per misurare la **dilatazione assoluta del mercurio**, applicando il teorema dell'equilibrio dei liquidi nei vasi comunicanti (176).

Si trattava di riempire due tubi comunicanti con mercurio, di tenerne uno alla temperatura di 0° e l'altro alla temperatura di t^o, e d'impedire che si mescolassero le due colonne liquide diversamente calde. La ragione delle altezze, misurate col catetometro (148), è uguale all'inversa dei pesi specifici, ossia uguale (336, 1°) al binomio di dilatazione:

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{p_0}{p_t} = 1 + \Delta,$$

e quindi:

$$[1] \qquad \Delta = \frac{h_t - h_0}{h_0}.$$

ed il coefficiente medio di dilatazione assoluta, per la [2] del § 328, sarà:

$$\alpha = \frac{\Delta}{t}.$$

Daremo un' idea di un apparecchio, perfezionato da Regnault, che servì a queste determinazioni. $CAA'B'BC'$ (fig. 252) è un sistema di tubi strettissimi di ferro, alti circa 2^m e comunicanti in C, C' con due canne piuttosto ampie di vetro, così da eliminare la depressione di capillarità (199). Il tubo di comunicazione $A'B'$ era orizzontale, il tubo BB' era immerso o nel vapore dell'acqua bollente con una disposizione analoga a quella che serve a determinare il 100 ne' termometri (fig. 4, § 10), oppure pescava in un liquido provvisto di agitatori e di termometri e riscaldato con un fornello. L' altro tubo AA' o era immerso nel ghiaccio fondente, oppure nell'acqua agitata e tenuta ad una temperatura piuttosto bassa, ma costante. La superficie libera C' corrispondente al tubo caldo risultava naturalmente più elevata della C, e si misurava questa differenza di livello, oltre a quella da C ad $A'B'$. Così, fatte le dovute correzioni per essere in C, C' il mercurio a temperatura alquanto diversa che nei tubi di ferro, Regnault aveva i dati [1] necessari $h_t - h_0$ ed h_0 pel calcolo di Δ: e trovò che la dilatazione assoluta del mercurio fra 0° e 100° è $\Delta = 0{,}018\,153$. D' onde si deduce il coefficiente medio in quest' intervallo di temperatura:

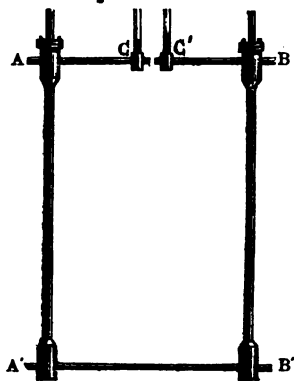



Fig. 252.

$$\alpha = 0{,}000\,181.$$

Dei risultati ottenuti alle altre temperature parleremo in seguito (390).

345. Ma ora, che siamo in possesso di questo dato numerico, vediamo come se ne possa trar partito per determinare la dilatazione apparente del mercurio, e la dilatazione cubica del vetro: due numeri che non hanno nulla

di fisso e che bisogna trovare volta per volta, per ciascun recipiente. A tal fine vi sono due metodi: *col dilatometro*, *col termometro a peso*.

Il **dilatometro** (fig. 253) è un cannello diviso in parti di uguale capacità e munito in basso di un grosso bulbo cilindrico, in alto di un imbuto con tappo smerigliato.

Si determina il peso P dell'istrumento vuoto.

Vi si introduce del mercurio, che arriverà, poniamo, alla divisione N_2 quand'è circondato dal ghiaccio a 0°: e se ne determina il peso P_2 quando contiene questo mercurio.

Si fa uscire un poco di liquido riscaldandolo; poi si pesa (P_1), si circonda di ghiaccio pesto e si segna la divisione N_1, alla quale si ferma il menisco.

Da questi dati si deduce la capacità v d'una divisione a 0°:

$$v = \frac{P_2 - P_1}{p(N_2 - N_1)},$$

essendo $p = 13{,}596$ il peso specifico del mercurio a 0°.

Analogamente la capacità V_0 del bulbo a 0° fino al segno O, sarà:

$$V_0 = \frac{P_1 - P}{p} - N_1 v\ .$$

Fig. 253.

Fatte queste operazioni preliminari, si esponga il dilatometro alla temperatura di 100°. Allora il volume del mercurio rimastovi sarà $(V_0 + N_1 v)(1 + \Delta)$, se Δ indica, come al solito, la sua dilatazione assoluta: e d'altra parte, se allora esso arriva al segno N, la capacità del dilatometro fino a tal segno sarà $(V_0 + Nv)(1 + K)$. Uguagliando queste due espressioni, potremo calcolare la dilatazione cubica K del recipiente fra 0 e 100°, e da essa dedurre (342) la dilatazione apparente $\delta = \Delta - K$.

Determinate una volta le quantità V_0, v, K, il dilatometro si potrà usare nella ricerca della dilatazione assoluta di altri liquidi.

346. Il cosiddetto **termometro a peso** è un'ampol-

lina di vetro *A* (fig. 254), col collo capillare ripiegato ed affilato. Il peso di questo vetro, insieme al sostegno ed alla cassula *C*, sia *P*. Si riscalda immergendolo in un liquido e facendo pescare la punta del cannello nel mercurio contenuto in *C*, cosicchè ne venga espulsa l'aria, e, raffreddandosi, si riempia di mercurio. Quando è tutto pieno, si circonda di ghiaccio, si aspetta l'equilibrio della temperatura, e si mette rapidamente da parte il mercurio rimasto nella cassula, la quale si rimette nel sostegno e si pesa (P').

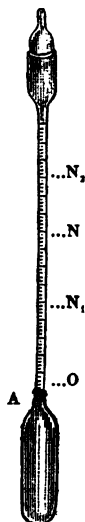



Fig. 254.

La differenza $P' - P$ sarà il peso del mercurio, che riempie l'ampollina a 0°. La capacità di questa si otterrà dividendo pel peso specifico p del mercurio, e sarà:

$$V_0 = \frac{P' - P}{p},$$

che essendo k il coefficiente medio di dilatazione cubica del vetro, diverrà a $t°$:

$$[1] \qquad V_t = \frac{P' - P}{p}(1 + kt).$$

S'immerge poi l'ampollina in un bagno alla temperatura t, si toglie il mercurio che n'esce e si fa una terza pesata P''. Da cui si deduce il volume del mercurio rimasto nell'ampollina a $t°$, cioè:

$$[2] \qquad \frac{P'' - P}{p}(1 + \alpha t) = \frac{P' - P}{p}(1 + kt),$$

che abbiamo uguagliato all'espressione [1] per dedurre kt, ossia la dilatazione cubica del vetro fra 0 e $t°$.

Ed allora anche quest'apparecchio potrà servire a trovare la dilatazione assoluta di qualunque altro liquido, togliendone il mercurio, riempiendolo del nuovo liquido, determinando le quantità analoghe a P' e P'' e risolvendo poi l'equazione [2] rispetto ad αt.

347. Kopp, Pierre e Muncke hanno misurato la dilatazione assoluta di vari liquidi, ed hanno dato al loro volume V_t a t^0 l'espressione:

$$V_t = V_0 (1 + at + bt^2 + ct^3).$$

Liquido	Bolliva a	a	b	c
Bromo	63°	0,001 038 19	0,000 001 711 38	0,000 000 005 447
Alcool	78,4	0,001 041 39	0,000 000 783 6	0,000 000 017 618
Etere.....	34,9	0,001 480 26	0,000 003 503 16	0,000 000 027 007
Olio d'uliva.	......	0,000 726 13	0,000 000 320 94	0,000 000 000 497

Si sa che un liquido, quando venga scaldato, finisce col decomporsi o col bollire, assumendo lo stato aeriforme. Ci riserbiamo di trattarne poi; ma ora accenneremo che l'ebollizione si può impedire sottoponendolo ad una forte pressione: e con tal mezzo si riuscì a misurare come si dilatino certi liquidi a temperature, alle quali altrimenti avrebbero abbandonato il loro stato. Fu trovato che il coefficiente di dilatazione aumenta moltissimo colla temperatura; talchè i liquidi volatili, mantenuti sotto forti pressioni, arrivano a dilatarsi più dei gas. Per es. l'anidride solforosa, la quale bolle a -10°, presenta a 100° il coefficiente di dilatazione 0,004 859, che diventa 0,009 571 a 130° (Drion): e l'anidride carbonica liquida lo ha perfino di $^1/_3$ sui 20° (Thilorier); mentre il coefficiente dell'aria è soltanto 0,003 66, come vedremo (384).

348. Fra tutti i liquidi presenta uno speciale interesse l'acqua, sia perchè più copiosa in natura, sia perchè fu presa come punto di partenza nello stabilire il nostro sistema di misura e quindi come termine di confronto nell'esprimere i pesi specifici (14), sia ancora perchè in un certo intervallo di temperatura presenta il fenomeno di contrarsi col riscaldamento anzichè dilatarsi.

Questo fatto, già notato dagli Accademici del Cimento, è reso evidente col **termometro ad acqua**, che sia immerso in un liquido a 0° insieme ad un termometro a mercurio. Scaldando poi il liquido a poco a poco, l'acqua scende

nel cannello fino alla temperatura di circa 6°, indi sale ripassando pel punto di partenza verso gli 11°, e continua a salire in seguito. La scala che si ottiene, confrontando empiricamente il termometro ad acqua con quello a mercurio, è riprodotta nella figura 255.

349. Ma non è a credere che sia esatta l'indicazione di questo apparecchio circa il **massimo di densità dell'acqua**, poichè esso rivela la sola dilatazione apparente.

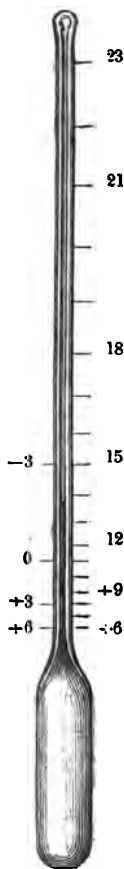
Fig. 255.

Le determinazioni, che meritano maggior fiducia, assegnano dei valori compresi fra 3°,9 e 4°,1 alla temperatura alla quale una data massa d'acqua si raccoglie nel volume minimo.

Moltissimi sono i metodi seguiti in tali determinazioni, e molte più ancora le misure fatte dai vari sperimentatori.

Oltre al dilatometro ed al termometro a peso, furono adoperati degli areometri a peso costante (186): e fu tratto partito dalla bilancia idrostatica, cui si sospendeva un'ampollina zavorrata (183) della quale si era determinato prima il coefficiente di dilatazione cubica, e si misurava poi la spinta che subiva (179) dall'essere immersa nell'acqua alle varie temperature.

Si può ricorrere altresì alla seguente disposizione sperimentale, che indica quello che avviene negli stagni e nei laghi esposti a basse temperature, e mostra come la congelazione debba cominciare alla superficie.

Un cilindro di vetro (fig. 256), munito lateralmente di due termometri, sia pieno d'acqua e si trovi in un ambiente a temperatura sotto zero. Se da principio i due termometri segnavano la medesima temperatura, per esempio di 15°, coll'andar del tempo quello vicino al fondo segnerà meno dell'altro, ed arriverà ai 4°. Allora rimarrà fermo

finchè anche l'altro segnerà questa temperatura. Poi s'invertiranno le parti, e sarà il termometro prossimo all'orlo che si troverà nelle regioni più fredde.

Ciò significa che in sulle prime l'acqua più fredda scende lungo le pareti e si raccoglie sul fondo, mentre la più calda forma una corrente ascendente nel mezzo. A 4° l'acqua ha la densità massima e rimane nel fondo; ma non potranno cessare le correnti se in tutta la massa non sia uniforme la densità e però non regni per tutto la temperatura di 4°. In seguito si ristabilirà la corrente ascendente fredda, e finalmente gli strati superiori arriveranno a 0° e comincieranno a congelarsi. Ma, come vedremo (358), usando qualche cautela si può conservare l'acqua allo stato liquido anche a temperature più basse.

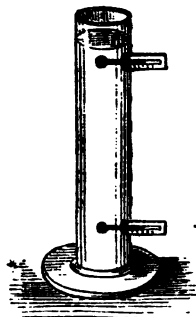



Fig. 256.

350. Il prof. Rossetti dalle proprie misure, combinate con quelle degli altri, ha dedotto una tavola dei pesi specifici e dei volumi dell'acqua alle varie temperature. E noi ne riferiamo un estratto in vista del grande uso che si fa di questi dati in molte ricerche.

Temper.	Peso specif.	Volumi.	Temper.	Peso specif.	Volumi.
— 10°	0,998 145	1,001 858	+ 8°	0,999 886	1,000 114
— 5	9 298	0 702	9	9 824	0 176
0	9 871	0 129	10	9 747	0 253
+ 1	9 928	0 072	11	9 655	0 345
2	9 969	0 031	12	9 549	0 451
3	9 991	0 009	13	9 430	0 570
4	1,000 000	1,000 000	14	9 299	0 701
5	0,999 990	0 010	15	9 160	0 841
6	9 970	0 030	16	9 002	0 999
7	9 933	0 067	17	8 841	1 160

(Continua nella pagina seguente).

(Continuazione.)

Temper.	Peso specif.	Volumi.	Temper.	Peso specif.	Volumi.
+ 18°	0,998 654	1,001 348	+ 35°	0,994 18	1,005 86
19	8 460	1 542	40	2 35	7 70
20	8 259	1 744	45	0 37	9 71
21	8 047	1 957	50	0,988 19	1,011 95
22	7 826	2 177	55	5 82	4 39
23	7 601	2 405	60	3 38	6 91
24	7 367	2 641	65	0 74	9 64
25	7 120	2 888	70	0,977 94	1,022 56
26	6 866	3 144	75	4 98	5 66
27	6 603	3 408	80	1 94	8 87
28	6 331	3 682	85	0,968 79	1,032 21
29	6 051	3 965	90	5 56	5 67
30	5 765	4 253	95	2 19	9 31
			100	0,958 65	1,043 12

Da questa tabella si rileva, per es., che a 50° un litro d'acqua pesa $0^{Kg},988\,19$, ed 1^{Kg} ha il volume di $1^{l},011\,95$.

Un sale tenuto in soluzione abbassa la temperatura del massimo di densità, così il prof. Rossetti l'ha trovata compresa fra — 3°,2 e — 3°,9 per l'acqua dell'Adriatico.

351. Applicheremo subito la tabella precedente alla **misura della capacità di un vaso.** Il vaso si riempie d'acqua a 0°, poi si asciuga esternamente e si equilibra sulla bilancia con della zavorra. Indi, toltane l'acqua, si ripone sul medesimo piatto insieme ad n pesi graduati, quanti sono necessari a ristabilire l'equilibrio. Questi pesi, a causa della spinta dell'aria (248), rappresentano una forza $n\left(1-\frac{\alpha}{p}\right)$ che sarà uguale alla trazione esercitata dall'acqua, ond'era pieno il vaso, cioè $= vp_0 - v\alpha$; dove v è la capacità cercata, α il peso specifico dell'aria all'atto della pesata, $p_0 = 0{,}999\,871$, come si trova nella tabella.

Con una bilancia che dia 1^{mg}, l'errore non arriverà ad 1^{mm^3} ossia, trattandosi della capacità di 1^{l}, alla milionesima parte della quantità da determinare. Si avrebbe un'esattezza maggiore sostituendo all'acqua il mercurio, che ha il

maggiore peso specifico 13,596; a meno che non si tratti di recipienti grandi, nel qual caso sarebbe difficile procurarsi la bilancia abbastanza sensibile sotto un carico così forte, e d'altra parte la pressione idrostatica del mercurio potrebbe deformare il recipiente alterandone la capacità in maniera difficilmente assegnabile.

352. Coll'aiuto della medesima tabella si determina direttamente la dilatazione cubica di quei solidi, de' quali non sono disponibili che piccole quantità. Ci fermeremo sul solo metodo della bilancia idrostatica, che fu adoperato da Matthiessen per trovare i numeri da noi riferiti al § 334.

Sia P il peso del solido nell'aria, sia Q il peso da aggiungervi per ristabilire l'equilibrio dopo che s'è immerso nell'acqua a t°, e sarà:

$$\frac{P}{Q} = \frac{p_t}{p'_t}, \quad \text{da cui:} \quad p_t = \frac{P}{Q} p'_t,$$

avendo indicato con p_t e p'_t i pesi specifici del solido e dell'acqua. Conosciuto il peso specifico p_t, sappiamo già (336,3°) dedurne il coefficiente medio di dilatazione.

353. La dilatazione cubica si può determinare anche col dilatometro (345), che a tal fine deve avere il cannello smerigliato nel collo del bulbo, appunto com'è rappresentato in A (fig. 253), per aprirlo ed introdurvi il solido da cimentare; e riempirlo con un liquido, nel quale il solido non si sciolga, e di cui si sia preventivamente misurata la dilatazione assoluta.

Questo metodo è molto acconcio quando si vogliano studiare le **variazioni di volume nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido**: e fu seguito da Kopp nelle determinazioni che sono espresse dalle figure 257 a 260, ove le lunghezze orizzontali sono contate proporzionalmente alle temperature e le verticali alle corrispondenti dilatazioni assolute.

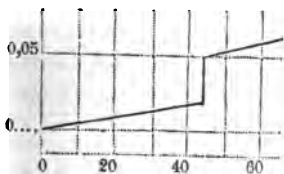



Fig. 257.

Il fosforo fu studiato nell'acqua e la figura 257 mostra come si dilati uniformemente

nei due stati, ma subisca un accrescimento repentino di volume nel fondersi.

Il ghiaccio (fig. 258) fu studiato nell' essenza di trementina, e presenta una forte contrazione quando si liquefà.

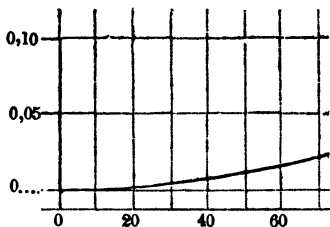



Fig. 258.

Il coefficiente di dilatazione della cera (fig. 259) allo stato solido aumenta rapidamente colla temperatura, ed è molto più costante dopo la fusione, che avviene a 64°.

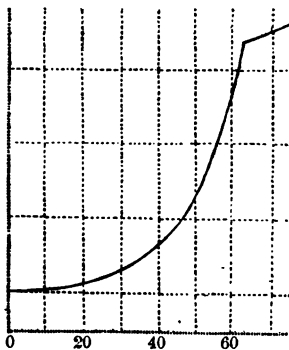



Fig. 259.

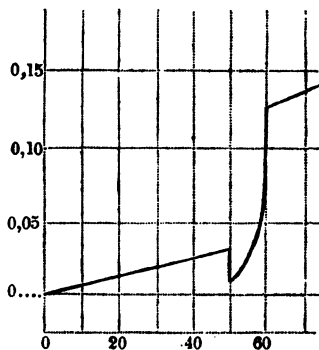



Fig. 260.

La stearina (fig. 260) si fonde a 60°; ma prima, in prossimità dei 50°, si contrae bruscamente per quindi dilatarsi molto più.

CAPITOLO XVIII.

Fusione e solidificazione.

354. La **fusione** è il passaggio dallo stato solido allo stato liquido, la **solidificazione** il passaggio inverso. La prima avviene costantemente in grazia di una somministrazione di calore, all'incontro la seconda è provocata da una sottrazione.

Si chiamano *refrattari* quei corpi che richiedono temperature elevatissime per fondersi; ma non si ammette che vi sieno dei corpi veramente *infusibili*, poichè col perfezionare i fornelli e gli altri mezzi, de' quali disponiamo per produrre le alte temperature, si è andato sempre più assottigliando il numero dei solidi non liquefatti: e per analogia è permesso ritenere che venga il giorno nel quale seguano la legge comune anche quei pochi corpi, come per esempio il diamante, che finora hanno resistito. Lo stesso può dirsi dei liquidi, che senza eccezione devono tutti solidificarsi, purchè venga loro tolto il calore in quantità sufficiente.

355. Abbiamo già fatto cenno (163) di uno stato intermedio di plasticità o di poca scorrevolezza, nel quale alcuni corpi, come la trementina, si trovano già alla temperatura ordinaria, e che altri, come la cera, il piombo, il ferro, ec., assumono col riscaldamento prima di fondersi. Altri solidi al contrario, come il ghiaccio, presentano un cambiamento di stato ben netto, e per questi sarà facile assegnare la temperatura di fusione, o il **punto di fusione e quello di solidificazione.**

Analizziamo un poco il loro contegno di fronte ad una continua ed uniforme somministrazione di calore. Da prima la loro temperatura andrà elevandosi finchè sia raggiunto il punto di fusione Θ: poi rimarrà costante per un certo

tempo, durante il quale il solido andrà fondendosi; e quando tutto sia diventato liquido, la temperatura riprenderà a salire.

La temperatura rimarrà stazionaria più a lungo quanto maggiore sia il cosiddetto **calore di liquidità** o di fusione, che è quello richiesto ad eseguire il lavoro interno di disaggregazione molecolare. Abbiamo veduto (301) quanto sia rilevante cotal lavoro nel caso del ghiaccio (equivale ad 80 calorie per 1^{kg}): ed è questo un grande benefizio, poichè così sono prevenute, insieme al repentino squagliamento delle nevi, le terribili inondazioni, ed è assicurata una alimentazione continua alle correnti d'acqua.

356. Possiamo rappresentare graficamente il contegno del ghiaccio, e degli altri solidi, che hanno un punto di fusione ben netto, contando il calore somministrato sulla retta *OC* (fig. 261) e le temperature che ne derivano sulle perpendicolari ad essa condotte nei punti corrispondenti. Comin-

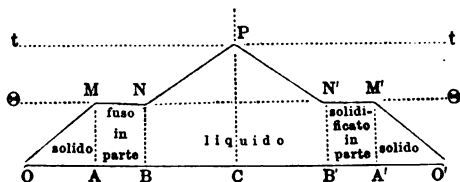



Fig. 261.

cierà la fusione nel punto *M* quando, essendo stato somministrato il calore *OA*, si sia raggiunta la temperatura Θ rappresentata da *AM*, la quale rimarrà costante fino in *N*, quando il corpo avrà ricevuto tutte le calorie di fusione *AB* e sarà tutto liquefatto. Poi s'inalzerà ancora. Ma noi supporremo di sospendere il riscaldamento nel punto *P*, ed anzi di cominciare a sottrarre calore. Allora la temperatura scenderà fino ad *N'*, ossia fino al punto di solidificazione, che supponiamo per ora identico a quello di fusione Θ. Da allora fino in *M'*, quando la solidificazione sia completa, la temperatura non varierà, ma si abbasserà in seguito.

In questo caso la linea *PN'M'O'*, rappresentante il raffreddamento, sarebbe simmetrica di quella *OMNP*, rappre-

sentante il riscaldamento. E la simmetria si verifica anche nella figura 262, la quale rappresenta il caso, per es. della cera, che l'aumento di temperatura cominci a rallentarsi

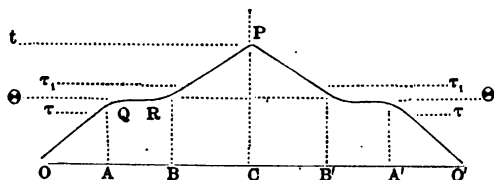



Fig. 262.

da τ in poi, rimanga costante per qualche tempo in Θ, riprenda a salire da prima lentamente fra Θ e τ_1 ed in seguito più rapidamente. Fra 0 e τ il corpo è solido, fra τ e Θ si rammollisce, mentre a Θ è in parte solido in parte liquido ma vischioso, e perde a poco a poco di viscosità fra Θ e τ_1. I passaggi inversi sono rappresentati dalla curva discendente PO'.

La sosta, che si è verificata finora a $\Theta°$, può essere così breve da fare sparire il tratto orizzontale QR della curva, cosicchè questa assuma la forma della figura 263. Allora il

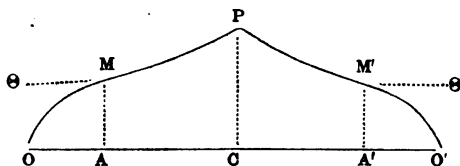



Fig. 263.

passaggio è tutto graduale, e non vi è un punto di fusione nè di solidificazione determinato; ma si assume quello in cui le variazioni di temperatura sono più lente, e che corrisponde al punto M od M', ove la curva è meno inclinata sulla OC (*punto d' inflessione*, come lo chiamano i geometri).

357. Nei tre casi finora considerati le due curve sono simmetriche, e per conseguenza il punto di fusione coinciderebbe con quello di solidificazione. Ma ciò non si verifica

sempre nel raffreddamento. Alcune volte accade che la sostanza rimanga liquida ad una temperatura più bassa del punto di fusione, come in *V* (fig. 264): e che poi, a causa di uno scuotimento o d'un granellino solido che vi cada, si so-

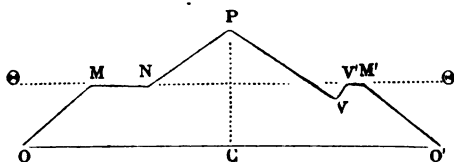



Fig. 264.

lidifichi per buona parte salendo rapidamente alla **temperatura normale di solidificazione** Θ e rimanendovi da *V'* ad *M'*, fino a che il cambiamento di stato sia avvenuto in tutta la massa.

Talora, come nel caso rappresentato dalla figura 265, è

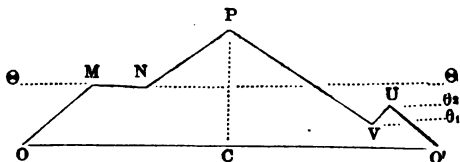



Fig. 265.

così bassa la temperatura θ_1, alla quale può giungere la sostanza, che poi, quando prende a solidificarsi, il calore prodotto dalla trasformazione dell'energia potenziale non basta a riscaldarla fino al punto di fusione, ma lo porta ad una temperatura θ_2 alquanto inferiore.

358. Il fenomeno della persistenza dello stato liquido al disotto del punto di fusione, che è anche quello della solidificazione normale, si chiama **soprafusione**, e può essere presentato da quasi tutte le sostanze, quando vengano fuse in recipienti chiusi e poi lasciate raffreddare lentamente e tranquillamente. Ma non sempre bastano poi le scosse a provocare la solidificazione: più efficace è l'agitazione con

una bacchetta di vetro, d'effetto sicuro il gettare nella massa fusa dei pezzetti della medesima sostanza.

359. Si può facilmente mostrare questo ritardo nella congelazione dell' acqua mediante l' apparecchio della figura 266, il quale non è altro che un termometro a mercurio col bulbo circondato da un bocciuolo, ove s'è fatta bollire dell'acqua per espellerne l'aria prima di chiuderlo in *A* alla lampada.

Immerso nella neve, il termometro finisce col segnare 0°; immerso poi in un miscuglio di neve e sal marino (378), si abbassa ancora sotto zero, per risalire rapidamente a 0°, appena l'acqua del bocciuolo si congeli in massa. — Si può ripetere la medesima esperienza con un vaso aperto ove l'acqua si sia fatta bollire, poi si sia coperta d' uno strato d' olio, e finalmente lasciata raffreddare tranquillamente.

40 30 20 10 0

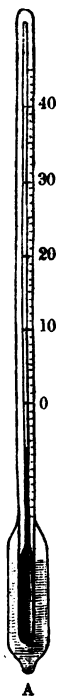
A

Fig. 266.

Delle goccioline d' acqua, sospese in un miscuglio ugualmente denso d' olio di mandorle e di cloroformio, possono rimaner liquide fino a — 20°. Analogamente una goccia di zolfo sospesa in una soluzione di cloruro di zinco rimase fusa fino a 50°.

Così pure se al collo di un matraccio (fig. 267), contenente dell' iposolfito sodico polverizzato, si adatta con un tappo un termometro, si osserverà che il sale si fonde nella propria acqua di cristallizzazione a 48° e che poi, rimanendo tranquillo, potrà raffreddarsi fin sotto ai 30° senza solidificarsi. Ma, gettandovi un cristallino del medesimo sale, comincierà a rapprendersi intorno al termometro, che allora risalirà verso i 48° senza però oltrepassarli.

Fig. 267.

360. Riassumendo, conchiuderemo che *il punto di fusione e quello di solidificazione sono indipendenti dalla rapi-*

dità del riscaldamento e coincidono fra loro, purchè si abbia cura nel determinare quest'ultimo di gettare di quando in quando nella massa liquida dei pezzetti già solidi per evitare la soprafusione (358); e purchè si escludano quei casi nei quali i corpi riscaldati vanno soggetti a modificazioni permanenti, come sarebbero le decomposizioni chimiche, ec.

361. Nel determinare il punto di fusione bisogna aver presente che, se si riscalda troppo rapidamente, la porzione già liquida può essere molto più calda di quella ancora solida; come accade del ghiaccio, che rimane per qualche tempo in contatto dell'acqua bollente galleggiandovi. — Bisognerà adunque mantenere agitata la massa, mentre le si somministra o le si sottrae il calore a poco a poco.

PUNTI DI FUSIONE E DI SOLIDIFICAZIONE.

Iridio.	Da 1800 (Bunsen)	a	1950 (Violle)
Palladio	1500 (Violle)		1700 (Vauca)
Platino	1460 (Becquerel)		2000 (Deville)
Ferro battuto . . .	1600 (Pouillet)		
Ghisa grigia. . . .	1100		1200
» bianca. . . .	1050		1100
Acciaio	1300		1400
Oro	1035 (Violle)		1250 (Pouillet)
Rame	1054 (Violle)		1398 »
Ottone	1015		
Argento	916 (Becquerel)		1223 (Daniell)
Zinco.	412 (Daniell)		415 (Person)
Stagno	223 (Ermann)		233 »
Bismuto	246		262
Vetro	1000		1400
Zolfo romboedrico .	105 (Berzelius)		115 (Person e Kopp)
Cadmio.	315 (Wood)		320 (Rudberg)
Piombo.	322 (Dalton)		334 (Kupffer)
Selenio si rammollisce	40 (Wüllner)		50 (Berzelius)
Selenio fonde completamente	150		250
Sodio.	90 (Quincke)		98 (Regnault)
Potassio.	58		
Acido stearico . . .	70		
Cera bianca	64		69
» gialla	61		64
Parafina.	46 (Bunsen)		
Fosforo.	44 (Kopp)		46 (Heinrich)

Sego		33	
Burro	da	31	a 33
Ghiaccio		0	
Essenza di trementina		— 10	
Bromo		— 25 (Liebig)	— 8 (Pierre)
Mercurio		— 39,44 (Hutchins)	— 39,38 (Cavendish)
Anidride solforosa .		— 76	
» carbonica .		— 78	
Protossido d'azoto .		— 115	

362. Per l'addietro si riteneva essere *il punto di fusione indipendente dalla pressione:* poi si constatò che questa legge non è rigorosa; ma le variazioni sono così piccole per le diverse pressioni, cui sono comunemente soggetti i corpi, da sfuggire a qualsiasi misura. Non si rendono sensibili che per grandi differenze di pressione e furono preconizzate dalla teoria, come riferiremo in seguito (473), prima ancora che venissero constatate dalla esperienza.

363. *Un aumento di pressione abbassa il punto di fusione per quelle sostanze che si dilatano passando allo stato liquido, e lo inalza per quelle che si contraggono nel passaggio medesimo.*

Questa legge fu verificata nel secondo caso coll'apparecchio della figura 268, che consiste in un tubo di vetro a pareti molto grosse, contenente in *B* la sostanza da cimentare, poi mercurio fino in *C* ed aria nella parte capillare fino in *A*. Il mercurio, immerso a maggiore o minore profondità in un bagno caldo, si dilata più o meno ed esercita una forte pressione, che si deduce dal volume dell'aria come in un manometro (236). Così furono trovati da Bunsen i seguenti numeri:

A
C
B

Fig. 268.

	Pressione in atmosfere.	Punto di solidificazione.
Spermaceti	1	47°,7
	96	49,7
	156	50,9
Paraffina	1	46°,3
	85	48,9
	100	49,9

L'abbassamento del punto di fusione del ghiaccio fu verificato invece coll'apparecchio della figura 269. Un cilindro a grosse pareti di vetro racchiude del ghiaccio *D*, tenuto in basso da un disco di piombo *B*, ed è finito di riempire con acqua, trovandovisi immerso un termometro *A*, protetto da una camicia di vetro (275,3°), ed una campanetta *C* piena d'aria, che funge da manometro. Uno stantuffo, spinto da una vite *E*, serve ad operare la compressione.

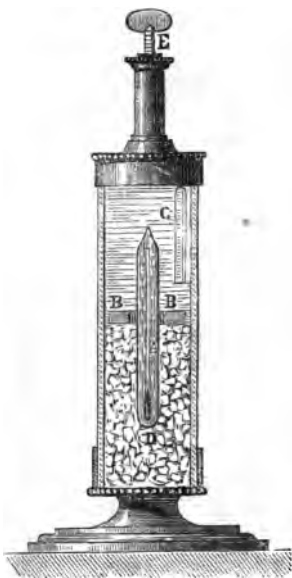



Fig. 269.

W. Thomson ha così trovato che sotto una pressione di 8 atmosfere il ghiaccio si fonde a — 0°,059, ed a — 0°,129 sotto 17 atmosfere, ed ha dedotto da numerose osservazioni che ad ogni aumento di un'atmosfera di pressione tien dietro un abbassamento nel punto di fusione di 0°,0075. Mousson, d'altro canto, ha posto in chiaro con un apparecchio d'acciaio che un indice di rame cadeva in seno al ghiaccio a — 18° sotto una forte compressione, ch'egli stima di parecchie migliaia d'atmosfere.

364. Che l'acqua si mantenga liquida sotto fortissime pressioni anche a temperature inferiori a 0° si rileva altresì dalle esperienze fatte da William per mettere in rilievo la forza esercitata dall'acqua nel congelarsi. Egli esponeva ai rigori del verno delle grosse bombe di ferro piene d'acqua e chiuse con una spina di ferro cacciatavi a forza. O veniva scagliata fuori la spina, e sporgeva dall'orifizio un candelotto di ghiaccio (fig. 270): oppure veniva squarciata la bomba, ed il ghiaccio usciva in lamina dallo spacco (fig. 271); indicando così che l'acqua s'era mantenuta

liquida a quella bassa temperatura, e s' era congelata solamente all' atto dell' espansione.

Fig. 270. Fig. 271.

365. Il fenomeno del **rigelo**, pel quale il ghiaccio assume il medesimo contegno di un corpo plastico, dipende da questa influenza che esercita la pressione sulla solidificazione.

Se fra due forme di bosso, aventi una cavità lenticolare *H* (fig. 272), si pone un pezzo di ghiaccio e si comprime con

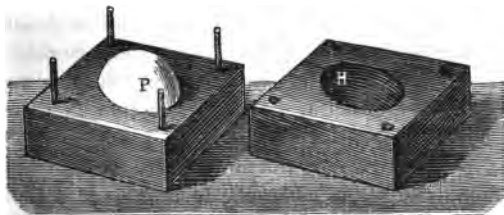



Fig. 272.

uno strettoio idraulico (167), si ottiene una lente *P* di ghiaccio trasparente.

Se un pezzo di ghiaccio si mette a cavalcioni di due tavole (fig. 273) e si cinge con un filo metallico carico di due pesi, si vedrà il filo passare attraverso il ghiaccio senza dividerlo in due, e la sola traccia del passaggio sarà la disposizione diversa delle bollicine d' aria.

Queste due esperienze ed i fenomeni presentati dai **ghiacciai**, che scendono modellandosi sulle vallate come se fossero di sostanza pastosa, si sogliono spiegare col rigelo. Nei punti premuti il ghiaccio si fonde a spese dei corpi

vicini, che perciò si raffreddano. L'acqua prodottasi si sottrae alla pressione e rigela, restituendo il calore di liquidità (355) ed assumendo la forma del recipiente in cui si trova.

Alcuni obbiettano che due pezzi di ghiaccio si saldano insieme, quando combaciano, anche senz'esser premuti: e sostengono che il ghiaccio si comporta presso a poco come

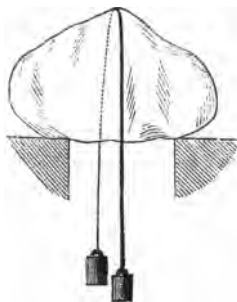



Fig. 273.

la cera. Il passaggio da uno nell'altro stato sarebbe bensì meno graduale che per la cera; ma non sarebbe neppure in questo caso così netto, come rappresenta la figura 261 del § 356.

La questione non si può dire decisa definitivamente, quantunque sembri probabile che intervengano entrambe le circostanze, e che la prima abbia la prevalenza.

366. Vediamo come si possano determinare le **calorie di liquidità** di una sostanza, ossia la quantità del calore che, fondendone 1^{kg} senza alterare la temperatura, si trasforma in energia potenziale delle molecole.

Ciò è facile quando il cambiamento di stato sia così netto da poter essere rappresentato con sufficiente approssimazione dalla figura 261 del § 356: e noi supporremo da prima che la sostanza sia solida alla temperatura dell'ambiente. Ne prenderemo un peso *P*, lo fonderemo, lo riscalderemo fino ad una temperatura *T* superiore al suo punto di fusione Θ e lo porremo nel calorimetro (fig. 239). Il liquido di calore specifico c' si raffredderà sino al punto di fusione

cedendo $Pc'(T-\Theta)$ calorie; poi si solidificherà cedendone altre $P\gamma$, se γ sono le sue calorie di liquidità: e finalmente il solido nel raffreddarsi fino alla temperatura finale θ ne cederà ancora $Pc(\Theta-\theta)$, essendo c il suo calore specifico medio. E se l'equivalente in acqua del calorimetro è in tutto Q e la sua temperatura iniziale era t, potremo scrivere la seguente equazione, nella quale si sono trascurate le correzioni, che d'altronde all'atto pratico sono indispensabili (303):

$$[1] \qquad P[c'(T-\Theta)+\gamma+c(\Theta-\theta)]=Q(\theta-t).$$

Nel caso di una sostanza liquida alla temperatura ordinaria bisognerà solidificarla ed introdurla nel calorimetro previamente più caldo dell'ambiente. Lo studioso non incontrerà difficoltà a stabilire da sè l'equazione analoga.

Qualora la sostanza sottoposta ad esame eserciti un'azione chimica sull'acqua, bisognerà chiuderla in un piccolo recipiente, del quale in precedenza si sia determinato l'equivalente in acqua, ed introdurre nell'equazione il relativo termine.

367. Così Person ha messo insieme la seguente tabella:

SOSTANZA	Punto di fusione Θ	Calore specifico		Calorie di liquidità γ
		solido c	liquido c'	
Fosforo	44,2	0,1788	0,2045	5,034
Zolfo	115,2	0,2026	0,2340	9,368
Stagno	237,7	0,0562	0,0637	14,252
Bismuto	266,8	0,0308	0,0363	12,640
Piombo	326,2	0,0314	0,0402	5,369
Zinco	415,3	0,0955	—	28,13
Argento	—	0,0570	—	21,07
Mercurio	—38,9	0,0319	0,0333	2,83

I numeri precedenti non si possono ritenere molto esatti, perchè nell'equazione [1] si ammette che i calori specifici c, c' sieno costanti, mentre sappiamo che non sono (305). Anzi furono trovati col fare tre determinazioni della tem-

peratura finale θ partendo da diverse temperature iniziali T, t e risolvendo il sistema delle tre relative equazioni rispetto alle incognite γ, c, c', con cui si veniva ad ammettere che le due ultime quantità non variassero cambiando gl'intervalli di temperatura $(T - \Theta)$ e $(\Theta - \theta)$.

L'approssimazione sarà tanto maggiore quanto meno la sostanza diverrà pastosa prima di fondersi (356). Ma per quei corpi, come il potassio, il vetro, il ferro, ec., che passano gradatamente da uno all'altro stato, non si può più determinare il calore di fusione a questo modo, giacchè una porzione del calore somministrato eseguisce il lavoro molecolare del rammollimento. Per essi il calore specifico dello stato solido aumenta rapidamente, ma sempre per gradi, nel cambiamento di stato, e finisce coll'acquistare il valore proprio dello stato liquido. — Si avrebbe torto a considerare queste sostanze come eccezioni: esse dànno piuttosto la legge generale, di cui quelle con passaggio più o meno netto, presentano dei casi particolari.

368. Le soluzioni dei corpi solidi, od in generale i miscugli di varie sostanze si comportano diversamente dalle sostanze pure. La **dissoluzione di un solido** in un liquido è anch'essa un passaggio dal primo al secondo stato d'aggregazione, ma è più complesso della semplice fusione.

Se i due corpi agiscono chimicamente fra loro, potrà esservi sviluppo di calore derivante dal trasformarsi dell'energia potenziale chimica in energia cinetica molecolare, ed in pari tempo vi sarà la trasformazione inversa dell'energia di moto in energia potenziale della coesione, che determina lo stato solido, o in altre parole sparirà il calore che abbiamo chiamato di liquidità (366). La temperatura s'inalzerà adunque, o si abbasserà, secondo che il calore svolto dall'azione chimica superi, o sia in quantità minore di quello assorbito nella disaggregazione del solido. Ce ne offre un esempio notevole la dissoluzione della neve nell'acido solforico (377).

369. D'altro canto il calore assorbito dipenderà dalle proporzioni fra il solido ed il solvente, e precisamente aumenterà colla quantità di quest'ultimo; poichè bisogna di-

stinguere il **calore di soluzione** dal **calore di diluizione**: essendo il primo nè più nè meno di quello di liquidità richiesto dal cambiamento di stato, e rappresentando l'ultimo quell'aumento dell'energia potenziale, che acquistano le molecole del solido nel portarsi a distanze maggiori che non sarebbero se fra loro non si trovassero le molecole del solvente.

370. Ma v'hanno ben altre differenze fra la dissoluzione e la fusione. Mentre quest'ultima avviene solamente ad una temperatura fissa sotto le pressioni ordinarie (362), la prima ha luogo a tutte le temperature; se non che la temperatura ha influenza sulle proporzioni del solido e del solvente che determinano lo stato di saturazione (202). In generale al crescere della temperatura è maggiore la quantità del solido necessaria a saturare il solvente. Così mentre a 100° si sciolgono in 100^{gr} acqua fino a 357^{gr} di allume, non se ne sciolgono che 3^{gr},29 a 0° (secondo Poggiale).

371. Una soluzione non satura di un sale si può render satura o lasciando sfumare il solvente, o aggiungendovi di quel sale, oppure raffreddandola. E nel raffreddarla può accadere che si oltrepassi la temperatura di saturazione senza che essa abbandoni il sale. Allora dicesi che è **soprasatura**, giacchè si trova in essa il solido in condizioni analoghe a quelle che caratterizzano la soprafusione (358).

Le soluzioni soprasature si possono ottenere adoperando le stesse cautele accennate per questo fenomeno, cioè lasciandole raffreddare tranquillamente fuori dal contatto dell'aria. Se si dà accesso all'aria in una soluzione soprasatura, il più delle volte essa abbandona del sale, lo abbandona pure se si strofinano le pareti del recipiente con una bacchetta, lo abbandona certamente se vi cadono dei cristalli del sale medesimo od isomorfi, cioè dello stesso sistema. Anzi si vuole da alcuni che la presenza dell'aria e lo strofinio del recipiente influiscano solamente per la caduta di cristallini natanti nell'atmosfera o aderenti alle pareti.

Quando il sale è abbandonato dalla soluzione soprasatura si osserva costantemente un aumento di temperatura a causa del calore di liquidità, che proviene dal raccogliersi fra loro

che fanno lo molecole del solido obbedendo alle loro mutue azioni.

372. Per acquistare delle idee chiare fissiamo la nostra attenzione sopra il nitrato ammonico sciolto nell'acqua. La curva *S* (fig. 274) rappresenta come alle varie temperature variano le proporzioni del sale e dell'acqua volute per la saturazione. Per tracciarla si sono presi come ascisse i pesi del sale sciolti in 100 pesi uguali d'acqua, e come ordinate le temperature. Essa indica che, per es., a 0° una soluzione

77,3
S
C
+ 10
+ 5
0
− 5
−10
−15
−20
0
20
40
60
80
100
120
140

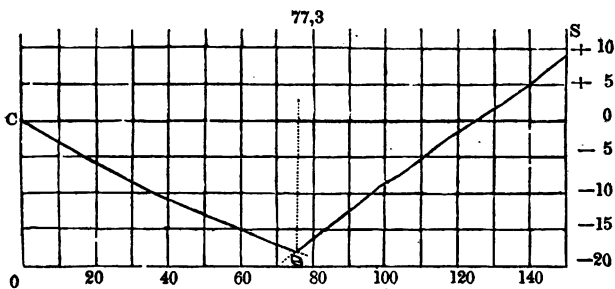



Fig. 274.

satura è composta di circa 125gr di nitrato ammonico per 100gr d'acqua, a 5° di 140 per 100 e così via. Essa ci addita anche le temperature alle quali una soluzione di data concentrazione comincierà ad abbandonare il sale, se si impedisce che diventi soprasatura.

373. Ora è da notare che, raffreddando una soluzione alquanto diluita, potrà il solvente cominciare a solidificarsi prima che sia raggiunta la temperatura di saturazione: è così che dall'acqua di mare si forma del ghiaccio puro. E la curva *C* a sinistra della figura 274 rappresenta l'andamento del fenomeno nel caso del nitrato ammonico. Essa ci dice, per es., che, se una soluzione di 60gr di sale su 100gr d'acqua si raffredda fino a — 15°, comincierà allora a congelarsi dell'acqua.

Ma la congelazione trae con sè una concentrazione del liquido, e questa un abbassamento della temperatura alla quale si separa il solvente; cosicchè si arriverà finalmente

ad un tal limite θ, al quale la curva di congelazione taglia quella di saturazione. Arrivata la soluzione a questo limite, comincierà a depositarsi anche del sale; ed allora, diventando più povera, darà luogo a nuovo ghiaccio, e via di seguito alternativamente. Ma la vicenda sarà ad intervalli così brevi in ciascun punto da assumere il carattere della continuità; talchè una volta raggiunta quella temperatura limite, che nel nostro caso è $\theta = -17°,5$, la concentrazione si manterrà del 76,3 per 100 ed il liquido si solidificherà come se, invece d'un miscuglio, fosse una sostanza sola: e del pari si fonderà col riscaldamento un miscuglio di nitrato ammoniaco e ghiaccio in quelle medesime proporzioni.

Questo limite di temperatura corrisponde a concentrazioni diverse pei diversi sali.

I miscugli con quantità siffatte di sale e di solvente da assumere una temperatura costante di fusione e di solidificazione furono chiamati **crioidrati**; ma non si possono riguardare come combinazioni chimiche: giacchè la loro composizione non è esprimibile con un rapporto di multipli dei pesi molecolari delle due sostanze. Così il crioidrato del nitrato ammonico sarebbe formato da 5,82 molecole d'acqua per ciascuna molecola di sale, e le combinazioni chimiche non avvengono che tra molecole intere.

374. I crioidrati possono venire utilizzati quando si voglia la costanza di una bassa temperatura, come si utilizza il punto fisso di fusione del ghiaccio per mantenere dei corpi a 0°.

375. Si trae anche partito dalla conversione del calore in energia potenziale molecolare e dal raffreddamento concomitante colla dissoluzione, preparando i **miscugli frigoriferi** per produrre delle basse temperature.

Sono in uso parecchi miscugli frigorifici, fra i quali cominciamo dal citare quello appunto di acqua e nitrato ammonico, che si consiglia comunemente per le macchine da ghiaccio; giacchè, quantunque questo sale sia costoso, si può poi riguadagnare evaporando la soluzione, e così può servire un numero indefinito di volte colla sola spesa del fuoco.

Intanto è evidente che, ricorrendo ad esso, non si potrà

giammai ottenere una temperatura inferiore al punto di fusione del suo crioidrato, che è (373) di — 17°,5; poichè il raffreddamento è prodotto dalla disaggregazione del solido, ed a questa temperatura il sale, anzichè sciogliersi, si deposita insieme al ghiaccio.

376. Ma se — 17°,5 è il limite infimo di temperatura, ciò non vuol dire che tal limite si possa sempre raggiungere. Dipenderà dalla temperatura iniziale dei due corpi, dipenderà dal calore, che può essere somministrato dal vaso e dall' ambiente; e dipenderà inoltre dal calore di soluzione (369) del nitrato ammonico, e dal suo calore di diluizione, il quale aumenta colla quantità d' acqua presente; ma essendo allora fornito da una massa maggiore, potrà darsi che la raffreddi meno.

Evitando lo scambio di calore coll' esterno, fu determinato l' abbassamento di temperatura prodotto da un dato numero di grammi di sale che si sciolga in 100^{gr} d' acqua, e tale abbassamento si verificherà tutte le volte che non conduca a temperature inferiori a quelle di saturazione o di congelazione indicate dalla figura 274.

Così, per esempio, furono trovati i seguenti numeri:

Grammi d' acqua su 100^{gr} di sale	Grammi di sale su 100^{gr} d' acqua	Abbassamento di temperatura	Limite infimo di temperatura	
75	133,33	44°,7	+ 4°	Saturazione.
85	117,65	42,2	— 2	
99	101,01	39,3	— 7	
109	91,74	37,4	— 12	
126	79,37	34,6	— 16	
131	76,33	33,9	— 17,5	
149	67,11	31,5	— 16	Congelazione.
276	36,23	22,1	— 10	
1657	6,04	5,0	— 3	

Nella terza colonna si vede come sia più vantaggioso formare delle soluzioni con poca acqua quando importi abbassare di molto una temperatura piuttosto elevata. Così, se

basta di raggiungere i 0°, non sarà bene impiegare il crioidrato, che potrebbe condurre bensì a — 17°,5, ma con un abbassamento di soli 34° dalla temperatura iniziale, mentre adoperando 85gr d'acqua su 100 di sale non si può arrivare che a — 2°, ma con un abbassamento di 42°, e però con maggior assorbimento di calore.

377. Il miscuglio di neve e d'acido solforico è molto istruttivo, perchè può dar luogo a riscaldamento od a raffreddamento (368), secondo che la vince o no il calore di combinazione su quello di fusione della neve. Mescolando 100gr di acido monoidrato con 202gr di neve, i due effetti si compensano, e la temperatura non muta. Diminuendo la proporzione della neve, il miscuglio si scalda, e si raffredda aumentandola.

Piuttosto che aggiungere alla neve l'acido monoidrato, è più vantaggioso averlo diluito in precedenza e precisamente averlo condotto al 66,2 per 100 di concentrazione. Allora la temperatura minima che si può raggiungere è di — 37°, mescolandone 100gr con 110 di neve. Ma in pratica non si arriva che a — 33°.

Bisogna osservare che in questo caso il minimo non corrisponde al punto di saturazione, nè a quello di congelazione, perchè anzi non si giunge a solidificare l'acido così diluito; ma è piuttosto determinato dalle calorie di soluzione. Talchè, ripetendo l'operazione cioè impiegando il primo miscuglio a raffreddare i materiali del secondo, ec., si possono produrre temperature anche più basse del punto di congelazione del mercurio, fino a — 50°. E, facendo sgocciolare l'acido al 66,2 per 100 sopra un'alta colonna di neve, si arriva perfino a — 60°.

378. Il miscuglio più comune di tutti, quello che si adopera nelle sorbettiere, è composto di 2 parti di ghiaccio per una di sal marino, e con esso si può arrivare a — 22°.

Per temperature più basse, fino a — 51°, il miscuglio più comodo e di minor prezzo è quello di 10 parti di cloruro calcico ($Ca\,Cl_2 + 6H_2O$) con 7 di neve. Dalla soluzione si può estrarre il sale per una seconda operazione, riscaldandola fino a che bolla sui 129°, poi lasciandola raffreddare

mentre si agita con una spatola di legno in modo che si riduca ad una polvere sabbiosa.

In questi casi sono due i corpi che si liquefanno e per conseguenza l'assorbimento del calore è più abbondante.

379. Come il punto di fusione d'un crioidrato è molto inferiore a quelli dell'acqua e del sale, così accade per i miscugli degli acidi grassi, ed anche per certe **leghe**, le quali si fondono a temperature più basse che non i metalli onde sono composte. E tutti sanno che se ne trae partito per saldare più pezzi. La *saldatura* deve essere più facilmente fusibile dei metalli da riunire insieme: così una lega formata con piombo e stagno, in modo che il peso di questo v'entri per due terzi, si fonde a 171° (Prechtl) e può servire benissimo a saldare degli oggetti di stagno, il cui punto di fusione è intorno ai 228°.

Ma bisogna ben guardare che gli utensili da cucina non vengano stagnati con questa lega invece che collo stagno puro, poichè i sali di piombo, cui potrebbero dar luogo, sono certamente molto più nocivi alla salute di quelli di rame.

380. Il punto di fusione di certe leghe riesce inferiore ai 100°, cosicchè se ne possono fare dei cucchiaini che si fondono nel caffè caldo.

LEGA di	Composizione centesimale				Punto di fusione	Formola chimica
	Bismuto	Stagno	Piombo	Cadmio		
Wood . .	55,74	13,73	13,73	16,80	65 a 70°	$Bi_4\ Sn_2\ PbCd_2$
Lipowitz.	49,98	12,76	26,88	10,38	80 a 85	$Bi_{11}\ Sn_5\ Pb_6\ Cd_4$
Rose . . .	48,902	23,553	27,545	—	90°,25	$Bi_7\ Sn_8\ Pb_4$
Darcet. .	49,048	21,200	29,752	—	90 a 95	$Bi_{18}\ Sn_{10}\ Pb_8$

E si noti che il più fusibile di questi metalli, lo stagno, è ancora solido a 220°. Così pure, mentre i punti di fusione del potassio e del sodio sono 958 e 90°, una lega dei due metalli in parti proporzionali ai loro pesi atomici, conservata in un'atmosfera d'idrogeno, è ancora liquida a 10°.

Il contegno delle leghe è simile a quello dei miscugli

frigoriferi di ghiaccio e di sali: e la somiglianza si spinge molto avanti nei particolari dei fenomeni che presentano. A noi basti averlo accennato.

—

CAPITOLO XIX.

Il calore negli aeriformi.

381. Scaldando una data massa gasosa, si ottengono effetti diversi secondo che sia mantenuta a pressione costante o no. A pressione costante il suo volume aumenta colla temperatura, come abbiamo già constatato da gran tempo: ed anzi, avendo adottato l'aria come sostanza termometrica (278), abbiamo ammesso per convenzione che i suoi aumenti di volume, sotto pressione costante, sieno proporzionali agli aumenti di temperatura, che li provocano; o, ciò che torna lo stesso, abbiamo ammesso la costanza del suo coefficiente di dilatazione. Gli altri gas si dilatano, con molta approssimazione, allo stesso modo dell'aria: e lo vedremo meglio fra poco.

Se poi, invece di lasciare che il gas si dilati liberamente, lo costringiamo a non cambiar di volume: allora l'effetto del calore sarà un aumento della sua forza elastica, ossia della pressione che esercita. E si trova che l'aumento di pressione prodotto dal riscaldamento di 1° è anch'esso abbastanza costante.

382. Ecco il metodo migliore, che fu seguito per trovare il **coefficiente di dilatazione a pressione costante**.

Si sia misurata (351) la capacità V_0 a 0° ed il coefficiente (346) di dilatazione cubica k fra 0° e 100° del pal-

loncino di vetro P (fig. 275), il quale comunica con un manometro ad aria libera $ECRD$, simile a quello descritto al § 218, ma immerso in una grande quantità d'acqua perchè rimanga ad una temperatura costante, che indicheremo con t. Dal tubo di comunicazione EC, che è capillare, parte un cannello A, munito di chiavetta, per andare a dei tubi essiccatori e ad una tromba aspirante (238).

Colla chiavetta a tre vie R del manometro si chiude ogni comunicazione e, mentre il palloncino P è scaldato, se ne estrae l'aria per farvi entrare poi, attraverso i tubi es-

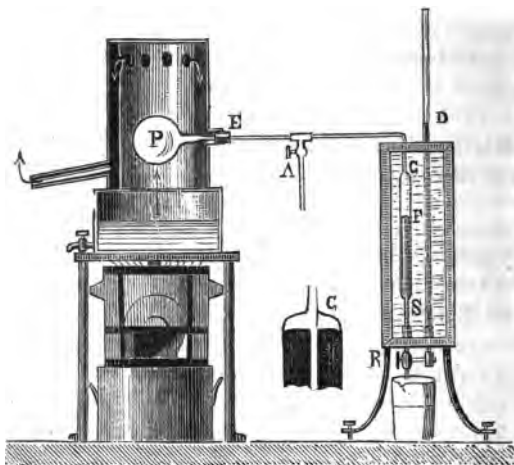



Fig. 275.

siccatori il gas da cimentare: e si ripete l'estrazione e la successiva introduzione del gas per una ventina di volte, affinchè nell'interno dell'apparecchio non rimanga traccia apprezzabile nè d'aria, nè di vapor d'acqua. Allora si circonda il pallone di ghiaccio fondente, si aspetta che sia ridotto a 0°, si conduce il mercurio fino al punto C, avendo cura che i due rami del manometro comunichino fra loro, e si chiude la chiavetta A, notando lo stato B del barometro in quell'istante.

Così avremo chiuso nel pallone un volume V_0 di gas

a 0°, e nel cannello *EC* un volume v alla temperatura t dell' ambiente: e questo gas sarà alla pressione atmosferica *B* che, per semplicità, supporremo costante durante tutta l' esperienza.

Togliamo il ghiaccio e facciamo bollire l' acqua della caldaia, simile a quella che serve a graduare i termometri (10). Se con ciò il pallone viene portato alla temperatura T, la sua capacità diventa $V_0(1+kT)$: il gas si dilata ben più ed invade il tubo manometrico *CS*. Noi, manovrando colla chiavetta *R*, avremo cura di mantenere il mercurio allo stesso livello nei due rami, affinchè la pressione interna sia uguale all' esterna; e determineremo con tutta l' esattezza (col catetometro) il punto *F* a cui arriva, per poter poi determinare il peso del mercurio necessario a riempire il tratto *CF* e dedurne la capacità V' a $t°$.

Il gas, chiuso nel palloncino a 0°, se si fosse distribuito tutto in un recipiente a $T°$, avrebbe assunto il volume:

$$V_0(1+\alpha T),$$

essendo α il suo coefficiente di dilatazione; ma nel palloncino ne è rimasto solamente un volume $V_0(1+kT)$: dunque ne sarà uscito il volume residuo, misurato a T, e cioè:

$$V_0 T(\alpha-k),$$

il quale, ridotto a 0°, diventerebbe (331,2°):

$$\frac{V_0 T(\alpha-k)}{1+\alpha T}$$

e, portato alla temperatura di $t°$ cui realmente si trova nel manometro, diventa invece (331,1°):

$$V' = V_0 T(\alpha-k)\frac{1+\alpha t}{1+\alpha T}.$$

In quest' equazione tutto è noto meno α. E Regnault ha trovato in questo modo per l' aria:

$$\alpha = 0{,}003\,670\,6.$$

383. Invece di mantenere costante la pressione, per tutto il corso del riscaldamento e di lasciar libero l' aeriforme di dilatarsi, costringiamolo ora ad occupare sempre

il medesimo volume, e vediamo come col riscaldamento ne debba variare la forza elastica.

Indichiamo a tal fine con B_0 la pressione, alla quale il gas fu chiuso nel recipiente a 0°, e con B_t quella ch'esso eserciterà dopo essere stato portato alla temperatura t e chiamiamo **coefficiente di tensione** la quantità:

$$\alpha' = \frac{B_t - B_0}{tB_0}, \tag{1}$$

ossia l'aumento dell'unità di pressione per ogni grado di temperatura.

E dimostriamo subito che, entro i limiti, ne' quali si verifica la legge di Boyle, questo coefficiente α' ha lo stesso valore del coefficiente di dilatazione da noi chiamato α.

Infatti una massa aeriforme, che a 0° ed alla pressione B_0 ha il volume v_0, quando sia portata a t^0 conservando la stessa pressione B_0, assumerà il volume:

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t).$$

Ora, se da questo volume v_t colla sola compressione e senz'alterare la temperatura t la riduciamo al volume v_0, essa, per la legge di Boyle, acquisterà una forza elastica B_t data dalla [2] del § 232, cioè:

$$B_t v_0 = B_0 v_t \tag{2}$$

ossia:

$$B_t = B_0 (1 + \alpha t),$$

da cui per la [1]:

$$\alpha = \frac{B_t - B_0}{tB_0} = \alpha',$$

come volevamo dimostrare.

Ma siccome abbiamo veduto (234) che la legge di Boyle è soltanto approssimata, ed anzi che è in difetto per quegli aeriformi che sono prossimi a diventar liquidi, così continueremo a distinguere l'uno dall'altro coefficiente.

384. Per determinare α', che è **il coefficiente di tensione**, si è ricorso allo stesso apparecchio della figura 275, senza bisogno di tener immerso nell'acqua il manometro.

Furono ripetute le medesime operazioni preliminari, cosicchè si trovava rinchiuso nel palloncino P un volume V_0 di gas secco alla temperatura di 0° ed alla pressione B_0; più nel collo, fino ad un punto fisso C nel ramo chiuso del manometro, si trovava un volume v dello stesso gas alla temperatura ambiente t ed alla pressione medesima. Poi si esponeva il pallone al vapor d'acqua bollente, cioè a 100° se la pressione atmosferica era normale (760^{mm}), ed in generale alla temperatura T. Allora il gas si sarebbe dilatato; ma s'impediva la dilatazione e si manteneva fermo il mercurio al punto C, coll'aggiungerne nel ramo aperto D. Ciò fatto, si determinava la differenza di livello nei due rami, vi s'aggiungeva l'indicazione del barometro in quell'istante e s'otteneva così la pressione B_t necessaria a far equilibrio alla forza elastica del gas.

Esprimendo poi che la massa del gas a 0° ed alla pressione B_0 uguaglia quella a $t°$ ed a B_t, e mettendo in conto il coefficiente di dilatazione k del palloncino, s'arriva senza difficoltà (385) all'equazione:

$$[1] \quad B_0 \left[V_0 + \frac{v}{1+\alpha t} \right] = B_t \left[V_0 \frac{1+kT}{1+\alpha' T} + \frac{v}{1+\alpha t} \right],$$

nella quale non è incognito che α'. Così Regnault ha trovato, in media di molte osservazioni, per l'aria:

$$\alpha' = 0,003\ 664\ 5.$$

Dunque il coefficiente di tensione è un pochino minore di quello di dilatazione (382). Ma per tutti gli usi pratici, nei quali basti la quinta cifra decimale, si può porre indifferentemente:

$$\alpha = \alpha' = \frac{1}{273} = 0,003\ 66.$$

385. Con questo dato approssimativo, e colla scorta della legge di Boyle, si risolvono i seguenti problemi:

1° Convenendo di considerare come **condizioni normali di un gas** la temperatura di 0° e la pressione di 760^{mm} di mercurio, ridurre alle condizioni normali il volume v di una massa aeriforme misurato a $t°$ e sotto la pressione B.

Chiamato v' il volume, che assumerebbe quella massa a t° ed a 760^{mm}, sarà per la legge di Boyle:

$$v' = \frac{B}{760} v$$

e riducendo a 0° il volume v', che ora si suppose a t° ed alla pressione normale, sarà (383):

$$[1] \qquad x = \frac{v'}{1+\alpha t} = \frac{B}{760} \frac{v}{1+\alpha t}.$$

2° Se è v il volume di un gas alla pressione B ed alla temperatura t, quale sarà alla pressione B' ed alla temperatura t'?

Basta ridurre i due casi alle condizioni normali ed uguagliare. Si otterrà in tal modo:

$$[2] \qquad \frac{Bv}{1+\alpha t} = \frac{B'v'}{1+\alpha t'}; \qquad v' = v \frac{B}{B'} \frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}.$$

3° Qual è il **peso di un litro d'aria** a t° ed alla pressione B, se nelle condizioni normali (211) pesa $1^{gr},293\,187$?

Un litro d'aria, misurato nelle condizioni normali, assume [1] nelle condizioni t, B il volume:

$$v = \frac{760}{B}(1+\alpha t)$$

e, se in queste nuove condizioni v litri pesano $1^{gr},293\,187$, un litro peserà grammi:

$$1,293\,187 \frac{B}{760} \frac{1}{1+\alpha t}.$$

4° E quanto peserà nelle condizioni t, B un litro di un gas la cui densità riferita all'aria (235) sia χ?

Peserà grammi:

$$[3] \qquad P = 1,293\,187\,\chi \frac{B}{760} \frac{1}{1+\alpha t}.$$

5° Qual volume occuperà 1^{gr} di questo gas?

Evidentemente litri:

$$\frac{1}{P} = \frac{1+\alpha t}{1,293\,187\,\chi} \frac{760}{B}.$$

386. Nei precedenti problemi abbiamo ritenuto che il coefficiente di dilatazione α abbia lo stesso valore a qualun-

que pressione: e nell'ultimo poi abbiamo supposto che non vari da gas a gas.

Ciò è permesso nel maggior numero dei casi e nelle applicazioni. Ma non è mai vero. Infatti per l'aria Regnault ha trovato che α ed α' aumentano un poco colla pressione, come si vede nella seguente tabella:

Coefficiente di dilatazione		Coefficiente di tensione	
Pressione	α	Pressione a 0°	α'
760mm	0,003 670 6	109,mm72	0,003 648 2
2525	0,003 694 4	375,23	0,003 657 2
5000	0,003 732 0	1678,40	0,003 676 0
11000	0,003 803 6	2144,18	0,003 689 4
13000	0,003 824 3	3655,56	0,003 709 1

E per gli altri gas a pressioni di un'atmosfera circa ha trovato per l'intervallo di temperatura fra 0° e 100°:

	Dilatazione	Tensione	
	100 α	100 α'	100 $(\alpha-\alpha')$
Idrogeno.	0,366 13	0,366 78	—0,000 65
Azoto	—	0,366 82	—
Ossido di carbonio . . .	0,366 88	0,366 67	+0,000 21
Aria.	0,367 06	0,366 45	0 61
Anidride carbonica . .	0,370 99	0,368 71	2 28
Protossido d'azoto. . .	0,371 95	0,367 59	4 36
Cianogeno	0,387 67	0,382 90	4 77
Anidride solforosa. . .	0,390 28	0,384 53	5 75
Acido cloroidrico . . .		0,368 12	

Vediamo intanto che per l'aria le differenze fra i due cofficienti α, α' cominciano alla quinta cifra decimale; vediamo anche che i coefficienti di dilatazione degli altri gas sono pochissimo diversi, e meno per quelli che più difficilmente si liquefanno; anzi Regnault ha constatato che tanto

più s'accostano all'ugualità quanto più alta è la temperatura e meno intensa la pressione a cui si determinano.

387. In conclusione sussiste approssimativamente la relazione:

$$[1] \qquad \frac{VB}{1+\alpha t} = \frac{V'B'}{1+\alpha t'} = \text{costante}$$

fra il volume V, la pressione B e la temperatura t: e l'approssimazione è tanto migliore quanto più alta sia la temperatura e più bassa la pressione.

Chiamata C la costante [1], potremo scrivere anche:

$$[2] \qquad B = C\frac{1+\alpha t}{V}$$

e potremo rappresentare questa legge con una costruzione grafica nel seguente modo:

Prendendo per ascisse OV (fig. 276) i volumi, che assume la massa data, e per ordinate OB le pressioni corrispondenti a temperatura, per esempio di 0°, otterremo tanti punti quanti vogliamo, che, riuniti con un tratto continuo, daranno la **curva isotermica** o la **isoterma** del gas a 0°. E per intender meglio il significato di questa linea, supponiamo che sia disteso parallelamente alle ascisse un recipiente cilindrico AZ, col fondo A di fronte allo zero, e supponiamo che lo stantuffo D vi chiuda dentro 1$^{m^3}$ di gas a 0° ed alla pressione di 1 atmosfera. Il punto, che rappresenta tali condizioni, sarà M. Se ora si spinge lo stantuffo fino in C, riducendo il volume alla metà, avverrà uno sviluppo di calore.

Ma noi aspetteremo che il calore così svolto si comunichi per la parete del cilindro al ghiaccio, onde lo supponiamo circondato, in guisa che si ristabilisca la temperatura di 0°. Allora la pressione sarà raddoppiata ed il punto dell'isoterma rappresentante le nuove condizioni avrà per ascissa 0,5 e per ordinata 2. Analogamente spingendo lo stantuffo sino in D, ad un quinto dalla base, ed aspettando che la temperatura iniziale si ristabilisca, otterremo un nuovo punto coll'ascissa 0,2 e l'ordinata 5.

Per ottenere l'isoterma corrispondente a 100° opereremo in simil modo, e così pure per le altre curve relative alle altre temperature.

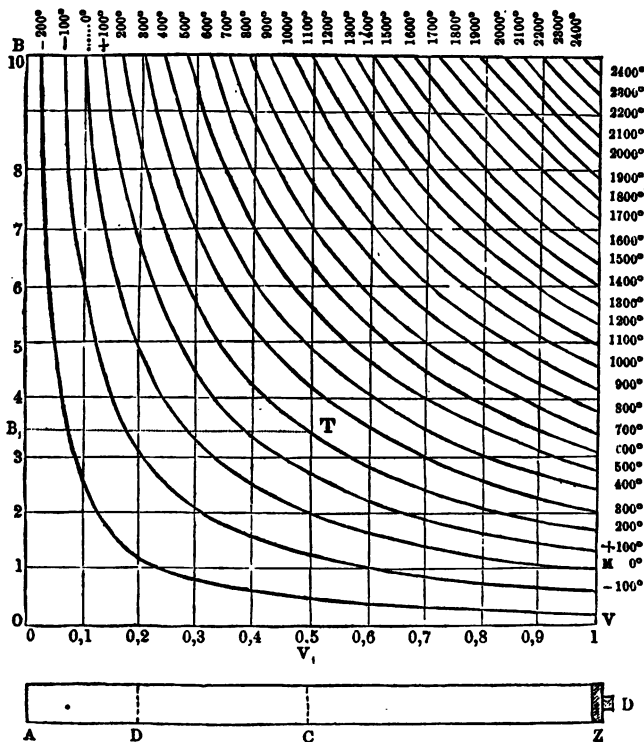



Fig. 276.

Le isoterme così ottenute dalla [2] sono iperbole (137), come insegna la Geometria: e quelle che rappresentano il contegno reale dell'aria, se ne scostano tanto poco, che nei limiti e colle dimensioni del nostro disegno non si potrebbero distinguere dalle curve tracciate.

388. È chiaro che ricorrendo ad un ingrandimento proporzionale si potrebbero disegnare le isoterme per ciascun grado di temperatura, e tale rappresentazione grafica po-

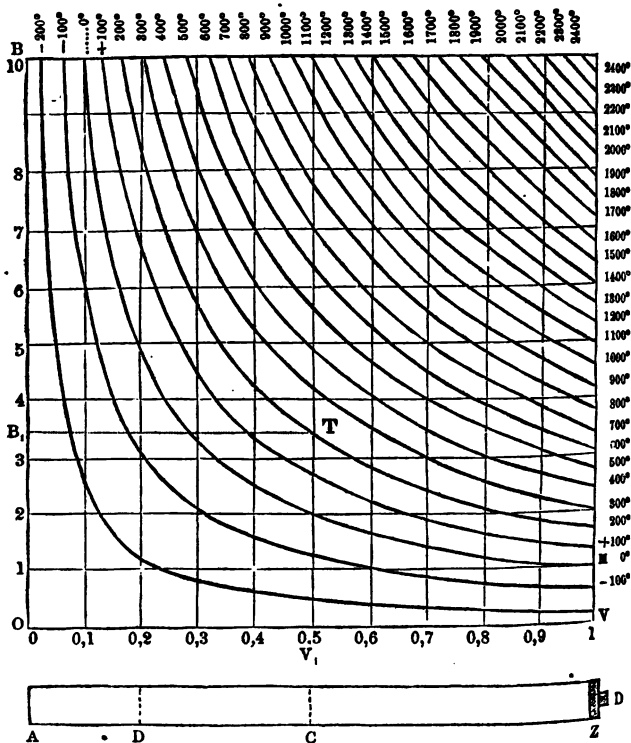



Fig. 276.

trebbe servire a risolvere con un colpo d'occhio i seguenti problemi, analoghi a quelli del § 385.

1° Dati il volume V_1 e la pressione B_1, trovare la temperatura.

Supporremo che si tratti d'una massa d'aria che a 0° ed alla pressione di un'atmosfera occupi V litri. Sull'asse OV cercheremo il punto corrispondente al rapporto $V_1 : V$ (per esempio 0,5) e v'inalzeremo la perpendicolare V_1T; poi sull'asse OB cercheremo il punto corrispondente al valore B_1 (per esempio di 3,5) e vi faremo passare la B_1T, parallela ad OV, che incontrerà la retta precedente nel punto T sopra la isoterma della temperatura cercata (la quale nel caso nostro sarebbe sensibilmente di 200°). Se il punto cadesse nell'intervallo fra due isoterme, si calcolerebbe la temperatura per interpolazione, cioè con una semplice proporzione, come si usa nella ricerca del logaritmo d'un numero, che non sia compreso nelle tavole (Bertrand, *Aritm.*, XVI, 395).

2° Essendo dati volume e temperatura, trovare la pressione.

La massa dianzi considerata sia ora costretta ad occupare il volume $0{,}2V$ e sia raffreddata fino a 0°. — Si segua l'isoterma 0° fino al punto d'incontro colla verticale passante per 0,2, e di lì si abbassi la perpendicolare sulla OB e si legga la distanza dal suo piede all'origine O, che nel nostro caso è 5. Dunque quell'aria eserciterà ora una pressione di 5 atmosfere.

3° Date la temperatura e la pressione, cercare il volume.

Venga ora compressa l'aria medesima fino ad 8 atmosfere e riscaldata fino a 1600°. Allora dal punto d'incontro dell'isoterma 1600 colla orizzontale passante per 8 si abbassi la perpendicolare sulla OV, e, vedendo che l'incontra a 0,85 circa, si conchiuderà che il volume cercato è $0{,}85V$.

389. Stabilita la grande approssimazione della [1], potremo valercene anche per determinare le temperature col mezzo di un **termometro ad aria**. Può servire a tal uopo l'apparecchio medesimo (fig. 275), che servì a determinare il coefficiente di dilatazione; ma gli si è data la disposizione più comoda, rappresentata dalla figura 277 (pag. seg.).

Lungo una colonna verticale possono scorrere o venir fissati con viti S' due pezzi H, H': il primo de' quali porta il recipiente di vetro $LCMA$, masticiato in una chiavetta d'acciaio R, rappresentata anche a parte. Questo recipiente, anzichè essere un palloncino, riceve forme diverse a seconda dei casi: e, quando debba venire esposto a temperature così alte da rammollire il vetro, si fa di porcellana. Alla chiavetta R è unito un lungo tubo di gomma S verniciato di dentro e fasciato di fuori, che termina con una canna di vetro B portata dall'altro corsoio H'. Così si può aggiungere il mercurio occorrente nella canna B, che è aperta in cima, o si può estrarre quello eccedente girando la chiavetta com'è indicato a parte in sezione. Si può anche far variare a piacere la pressione nell'interno del bulbo L e determinarla fino ad un decimo di millimetro di mercurio, leggendo la differenza di livello delle due superficie libere sulla scala speculare MM' ed aggiungendovi l'indicazione del barometro.

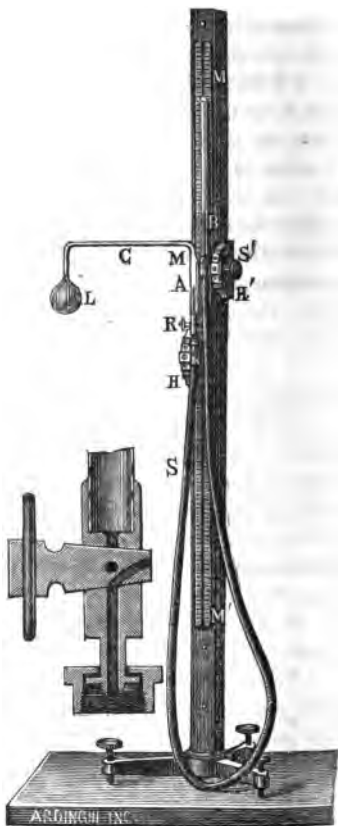



Fig. 277.

Con questo strumento si opera *a volume costante* (384): s'impedisce cioè la dilatazione dell'aria coll'inalzare il

corsoio *H'*, il quale è provvisto a tal fine di una vite a scrupolo, e si osserva se il mercurio sfiora una punta di vetro nero fissata in *M*, là dove la canna non è ancora capillare.

È inutile riferire un'altra volta tutte le operazioni necessarie per arrivare all'equazione [1] del § 384, la quale risoluta rispetto a *T*, darà la temperatura cercata.

390. Furono confrontati fra loro da Regnault dei termometri ad aria con altri riempiti d'idrogeno e furon trovati concordi fra loro; ed anche con uno pieno d'anidride carbonica.

Fu poi applicato il termometro ad aria all'apparecchio del § 344 e fu così ricavata la seguente espressione (calcolo di Wüllner) pel **coefficiente medio di dilatazione assoluta del mercurio** fra 0° e t°:

$$\frac{\Delta}{t} = 0{,}000\,181\,163 + 0{,}000\,000\,011\,554\,t + $$
$$+ 0{,}000\,000\,000\,021\,187\,t^2$$

Dalla quale si deduce la seguente tabella:

Termometro ad aria t	Dilatazione da 0 a t	Coefficiente medio fra 0 e t	Coefficiente vero a t°	Temperatura dedotta dalla dilatazione assoluta t'	Differenza $t - t'$
0°	0,000 000	0,000 000 0	0,000 181 2	0°	0
20	3 628	181 4	181 6	19,88	+0,12
40	7 266	181 7	182 2	39,81	+0,19
60	10 916	181 9	182 8	59,81	+0,19
80	14 581	182 3	183 5	79,88	+0,12
100	18 253	182 5	184 1	100,00	0
140	25 648	183 2	185 7	140,51	— 0,51
200	36 864	184 3	188 3	201,96	— 1,96
300	55 961	186 5	193 8	306,58	— 6,58

Si vede adunque che, se anche fosse possibile costruire un termometro a mercurio con un recipiente di capacità invariabile, esso non andrebbe d'accordo col termometro ad aria. Ma fra 0 e 100° le differenze sarebbero inferiori a due decimi di grado. Le differenze non superano questo li-

mite nemmeno se si confrontano i buoni termometri a mercurio come appare dalla seguente tabella di Regnault:

Termometro ad aria	Termometro a mercurio			
	Vetro comune di soda	Cristallo con 30 °/₀ d'ossido di piombo	Vetro verde	Vetro svedese
0	0	0	0	0
50	50,21	—	—	—
100	100	100	100	100
150	149,80	150,40	150,30	150,15
200	199,70	201,25	200,80	200,50
250	250,05	253,00	251,85	251,44
300	301,08	305,72		
350	354,00	360,50		

E qui cade in acconcio l'avvertire che, se i termometri a mercurio sono discordi, ciò non dipende nè dalle varie dimensioni dei bulbi e dei cannelli, le quali potranno solamente influire sulla sensibilità e sulla prontezza (276); nè dipende dal coefficiente di dilatazione dei diversi vetri, ma unicamente dalla legge diversa con cui tale coefficiente varia al variare della temperatura.

391. Non sarà privo d'interesse il riferire anche il confronto, fatto da Recknagel, fra il termometro ad aria e due termometri ad alcool pel grand'uso di questi (277) nella determinazione delle temperature basse:

Ad aria *A*	Ad alcool assoluto *B*	Differenze *B — A*	90 per 100 di alcool *C*	Differenze *C — A*
+ 15	+ 15	0	+ 15	0
0	0	0	0	0
— 10	— 9,6	0,4	— 9,5	0,5
— 20	— 19,1	0,9	— 18,8	1,2
— 40	— 37,0	3,0	— 36,2	3,8
— 60	— 53,9	6,1	— 52,3	7,7
— 80	— 69,5	10,5	— 67,2	12,8

Col termometro ad alcool si stima dunque la temperatura meno bassa del vero, e l'errore viene in parte compensato dallo strato liquido che rimane aderente al cannello.

392. Dopo questa digressione passiamo alla ricerca del **calore specifico degli aeriformi.** È un problema che presenta delle gravi difficoltà sperimentali. Molti se ne sono occupati, e fra gli altri Regnault, che ne perfezionò i metodi. Noi non entreremo a descrivere gli apparecchi adoperati; ma ci accontenteremo di dire che si faceva circolare in un serpentino, contenuto in un calorimetro ad acqua, una corrente uniforme di gas, ed in modo che avesse la medesima pressione per tutto il tragitto e per tutta la durata dell'esperienza.

Il gas entrava nel calorimetro dopo essere stato riscaldato ad una temperatura piuttosto elevata, e vi si tratteneva abbastanza per uscirne colla temperatura stessa, alla quale vi si trovava l'acqua in quell'istante. Dall'inalzamento di temperatura del calorimetro, fatte le correzioni che qui sono indispensabili e complicate, si deduceva il calore ceduto dal gas, e il calore specifico. Senza più riferiamo i numeri di Regnault nella colonna segnata *c*.

CALORI SPECIFICI A PRESSIONE COSTANTE.

Gas	a peso c	a volume $c\chi$
Aria	0,2377	
Ossigeno	0,2175	0,2405
Azoto	0,2438	0,2368
Idrogeno	3,4090	0,2360
Ossido di carbonio CO	0,2450	0,2371
Cloro	0,1210	0,2976
Anidride carbonica CO_2	0,2169	0,3316
Protossido d'azoto N_2O	0,2262	0,3454
Idrogeno protocarbonato (metane) CH_4	0,5929	0,3308
Idrogeno bicarbonato (etilene) C_2H_4	0,4040	0,3923
Anidride solforosa SO_2	0,1544	0,3464
Acido cloroidrico HCl	0,1850	0,2364
Ammoniaca NH_3	0,5084	0,3000
Solfuro idrico H_2S	0,2432	0,2896

393. Questi numeri indicano quante calorie si richiedono per riscaldare di un grado 1^{Kg} di gas a pressione costante.

Moltiplicandoli per le densità χ relative all'aria (211,404), si sono ottenuti quelli dell'altra colonna, i quali indicano perciò quante calorie sono necessarie a riscaldare volumi eguali dei vari aeriformi. E si vede subito che per l'ossigeno, l'azoto, l'idrogeno, l'ossido di carbonio, cioè per quei gas che sono più lontani dalla liquefazione, tali numeri sono pressochè identici.

Pei gas ora nominati Regnault ha inoltre trovato che il calore specifico è indipendente dalla temperatura, mentre va alquanto aumentando con essa per gli altri. — Ciò sta a significare che i gas, cosiddetti permanenti, *richiedono uguali quantità di calore per acquistare uguali aumenti di volume sotto pressione costante.* Ecco una ragione di più per isceglierе l'aria come sostanza termometrica (278).

394. Ora, se invece di lasciar libero il gas di dilatarsi, si tenesse costretto a non cambiar di volume, sarebbe d'uopo fornirgli più o meno calore onde riscaldarlo di uno stesso numero di gradi? Per rispondere premettiamo che il calore somministrato ad un corpo può produrre quattro effetti distinti:

1° Eseguire un **lavoro esterno,** quale sarebbe quello di vincere la pressione atmosferica mentre il corpo si dilata.

2° Eseguire un **lavoro interno,** ossia accrescere l'energia potenziale delle molecole, o coll'allontanarle, o col distribuirle diversamente in opposizione alle loro mutue azioni.

3° Aumentare la **forza viva molecolare:** ed è appunto questa porzione del calore somministrato, e questa sola, che influisce sulla temperatura (400).

4° Accrescere l'**energia atomica** delle singole molecole (316).

395. Nei corpi solidi la dilatazione è così piccola che il lavoro esterno si può trascurare: è invece rilevante il lavoro interno.

Negli aeriformi accade il contrario; giacchè si dilatano moltissimo, e d'altronde le forze molecolari sono debolissime (317). Quando adunque 1^{Kg} d'aria si scalda di 1° senza che si dilati, gli basterà un numero c' di calorie, che si chiama **calore specifico a volume costante,** e che va tutto in aumento dell'energia molecolare od atomica. Quando

invece si opera il medesimo riscaldamento sotto pressione costante, si deve somministrare in più il calore necessario per vincere la pressione esterna. Cosicchè, chiamato γ l'equivalente termico di questo lavoro, e c, come dianzi, il calore specifico a pressione costante (392), dovrà essere:

$$[1] \qquad c = c' + \gamma.$$

Supponiamo, per facilitare il calcolo, che quel Kg d'aria sia chiuso in un cilindro verticale di sezione s e d'altezza a, e sostituiamo alla pressione atmosferica (213) uno stantuffo del peso $P = 10333^{Kg}$ per 1^{m^2} di sezione. A 0° e sotto questa pressione, il volume dell'aria (385,5°) sarà $sa = 1 : 1,293\,187$, e ad 1° diventerà $sa(1 + \alpha)$.

Lo stantuffo s'inalzerà dunque, per effetto del riscaldamento, di metri αa: e siccome il suo peso è sP, il lavoro eseguito sarà $\alpha a s P$, che, diviso (311) per l'equivalente dinamico della caloria E, darà il numero delle calorie necessarie ad eseguirlo. Sarà quindi per la [1]:

$$[2] \qquad c = c' + \frac{\alpha a s P}{E}.$$

396. Fu con queste considerazioni, e servendosi dei valori sperimentali di c e c', che Mayer fece la prima determinazione (314) dell'equivalente dinamico della caloria.

Ma, se per allontanare le molecole di un gas si richiedesse un certo lavoro, bisognerebbe aggiungere al secondo membro dell'equazione [2] il termine che ne esprimesse l'equivalente termico.

Fu adunque un caso fortuito che Mayer non si scostasse dal vero, giacchè allora s'ignorava affatto che nella dilatazione dei gas il lavoro interno fosse nullo, essendo le esperienze di Joule (317) posteriori alla deduzione di lui.

397. Siccome la determinazione sperimentale del calore specifico a volume costante c' richiede delle cognizioni che non sono alla nostra portata, così noi lo dedurremo dall'equazione [2] introducendovi $E = 425$, $c = 0,2377$, $P = 10333$ $\alpha = 0,00366$; $sa = \dfrac{1}{1,293187}$.

Ed otterremo nel caso dell'aria:

$$c' = c - \gamma = 0{,}2377 - 0{,}0690 = 0{,}1687$$

ossia:

$$\frac{c}{c'} = 1{,}409.$$

Pel confronto riferiremo anche i valori di questo rapporto trovati coll'esperienza.

Gas	MASSON	CAZIN
Aria	1,410	1,410
Azoto	—	1,410
Ossigeno.	—	1,410
Idrogeno.	—	1,410
Ossido di carbonio	1,426	1,410
Idrogeno protocarbonato (Metane). .	1,316	—
Idrogeno bicarbonato (Etilene) . . .	1,255	1,257
Protossido d' azoto.	1,288	1,285
Anidride carbonica.	1,288	1,291
Ammoniaca.	1,297	1;328
Acido cloroidrico	1,419	—
Solfuro idrico.	1,256	—
Anidride solforosa	1,234	1,262

KUNDT E WARBURG

Vapore di mercurio . . . . 1,67.

398. Giunti a questo punto, sarà opportuno indagare come i fenomeni termici, che siamo andati notando, trovino la loro naturale spiegazione nella teoria della **costituzione molecolare degli aeriformi**, da noi studiata un poco al § 251 e seguenti.

Allora abbiamo analizzato il contegno di questi corpi, quando ne rimanga inalterata la forza viva di traslazione molecolare $\frac{Mu^2}{2}$; ed al § 152 abbiamo stabilito la relazione:

$$[1] \qquad \frac{3}{2} BV = \frac{Mu^2}{2}$$

fra essa energia, la pressione B ed il volume V: relazione che corrisponde alla legge di Boyle.

Ora, che sappiamo essere il calore una specie di energia, possiamo vedere come col riscaldamento vengano mutate le condizioni meccaniche delle molecole. A tal fine richiamiamo alla memoria che l'energia totale della massa aeriforme M consta e dell'energia molecolare, che si può considerare (316, 394) tutta espressa da $\frac{Mu^2}{2}$, e dell' energia atomica (268) derivante sia dalle posizioni relative degli atomi nelle singole molecole, sia dai loro moti pei quali non vengono spostati i centri di gravità delle molecole medesime.

Possiamo ricercare come stiano fra loro l' energia mole colare e l' energia atomica di una massa gasosa, fondandoci sulla relazione (387):

[2] $$VB = C(1 + \alpha t).$$

Perciò prendiamo 1^{Kg} d' aria a $0°$ ed alla pressione B_0, e riscaldiamolo di $t°$ a volume costante V, talchè assuma la forza elastica (383):

$$B = B_0(1 + \alpha t)$$

e con ciò sia aumentata, stando alla [1], la sua energia molecolare di:

$$\frac{3}{2} V(B - B_0) = \frac{3}{2} VB_0 \alpha t.$$

Ma per produrre questo riscaldamento sono necessarie $c't$ calorie (395) equivalenti ad $Ec't$ chilogrammetri; dunque il rapporto ε fra l' energia molecolare e l' energia totale acquistata dal gas sarà:

$$\varepsilon = \frac{\frac{3}{2} VB_0 \alpha t}{Ec't} = \frac{3VB_0\alpha}{2Ec'},$$

oppure, essendo per la [2] del § 395:

[3] $$\frac{\alpha VB_0}{E} = c - c',$$

sarà:

[4] $$\varepsilon = \frac{3}{2}\left(\frac{c}{c'} - 1\right),$$

che per l'aria acquista il valore (397):

$$\varepsilon = \frac{3}{2}(1{,}41 - 1) = 0{,}615.$$

399. Il calore, impiegato ad aumentare l'energia molecolare quando si scalda 1^{Kg} d'un aeriforme di 1°, sarà dunque:

$$\varepsilon c' = \frac{3}{2}(c - c')$$

e quello che va ad aumentare l'energia atomica:

$$c' - \varepsilon c' = c'(1 - \varepsilon) = \frac{5}{2}c' - \frac{3}{2}c.$$

E l'aumento dell'energia atomica starà all'aumento dell'energia molecolare nella ragione di:

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{\frac{5}{3} - \frac{c}{c'}}{\frac{c}{c'} - 1},$$

che per l'aria assume il valore 0,626.

È interessante sapere se questo rapporto sia indipendente dalla densità del gas, o, ciò che torna lo stesso, dalla pressione. Regnault non potè riscontrare nessuna differenza nel calore specifico c, sia che l'aria e l'ossigeno circolassero nel calorimetro (392) sotto una pressione costante d'una, ossia di dodici atmosfere. Ma, rimanendo costante nella [3] il prodotto del volume V per la pressione B, anche l'altro calore specifico c' risulta indipendente dalla densità del gas: cosicchè la ragione dell'energia atómica all'energia molecolare si mantiene costante colla stessa approssimazione colla quale si verifica la legge di Boyle.

Ora, se un dato gas fosse costituito da atomi indipendenti o, come dicono i chimici, se le molecole di quel gas fossero monoatomiche (come quelle dei vapori di mercurio, di cadmio, e fors'anco di zinco) non vi potrebbe essere, all'infuori della forza viva di traslazione molecolare, altra energia che quella di rotazione, la quale per le dimensioni piccolissime delle masse ruotanti sarebbe minima in con-

fronto al resto. Talchè il rapporto ε dovrebbe ridursi all'unità, come si verifica infatti pel vapore di mercurio, giacchè per esso è (397):

$$\frac{c}{c'} = 1,67,$$

che, sostituito nella [4], dà appunto:

$$\varepsilon = \frac{3}{2}\, 0,67.$$

400. È la sola energia di traslazione molecolare che influisce sulla pressione, come risulta dalla [1]: in maniera che, quando scaldiamo la massa M a volume costante, quella porzione di calore, che va ad aumentare l'energia atomica, non prende parte alcuna all'aumento della pressione esercitata dal gas. E siccome da questo aumento abbiamo preso a misurare la temperatura (389), così appare manifesto che la temperatura è funzione della sola energia molecolare $\frac{Mu^2}{2}$.

Per determinare poi la legge di dipendenza di queste due quantità, osserviamo che la formola [2] del § 398, confrontata colla [1], ove s'introduca la nuova costante:

$$R = \frac{3}{2}\alpha C,$$

dà:

$$\frac{Mu^2}{2} = R\left(\frac{1}{\alpha} + t\right). \qquad [5]$$

E, scrivendo la formola analoga alla [5] per la temperatura t' e la corrispondente velocità molecolare u' e sottraendo le due uguaglianze membro a membro, si giunge alla relazione:

$$\frac{Mu^2}{2} - \frac{Mu'^2}{2} = R(t - t'),$$

dalla quale appare che *il rapporto fra l'aumento di temperatura e l'aumento di forza viva molecolare è costante.*

401. Ma, se invece di contare le temperature dal punto

di congelazione, si cominciano a contare $\frac{1}{\alpha}=273^\circ$ più in basso (384), ponendo cioè il nuovo numero che esprime la temperatura:

$$[6] \qquad \Theta=\frac{1}{\alpha}+t,$$

la [5] diventa:

$$[7] \qquad \frac{Mu^2}{2}=R\Theta,$$

da cui si vede che *le temperature contate sulla nuova scala sono proporzionali alla forza viva di traslazione molecolare*; e, rammentando la [1] la quale dà:

$$[8] \qquad \frac{VB}{\Theta}=\frac{2}{3}R=\text{costante},$$

esse temperature sono anche proporzionali ai volumi di una data massa gasosa, purchè mantenuti a pressione costante: e viceversa sono proporzionali alle pressioni, se si mantiene costante il volume.

La temperatura di 273° sotto lo zero di Celsio ha preso il nome di **zero assoluto**, perchè, stando alla [5], vi corrisponderebbe una forza viva nulla, ossia lo stato di quiete relativa delle molecole e l'assenza completa di calore. Analogamente le temperature contate da questo zero si chiamano **temperature assolute.**

Per passare dunque dalla temperatura t di Celsio alla corrispondente temperatura assoluta Θ basta aggiungervi $\frac{1}{\alpha}$, cioè 273°, come risulta dalla [6].

402. Bisogna tuttavia tener presente che queste deduzioni si fondano sulla [2] del § 398, che esprime la legge di Boyle, insieme alla convenzione di misurare gli aumenti di temperatura dagli aumenti della pressione esercitata da una massa gasosa, in seguito al riscaldamento. E noi sappiamo che la legge di Boyle è soltanto approssimativa (234), e che tutti i gas se ne scostano sempre più coll'avvicinarsi alle condizioni, in cui si liquefanno. Non esiste adunque in

natura nessun corpo che a tutte le temperature ed a tutte le pressioni segua la legge [8], pel quale cioè il prodotto del volume per la pressione diviso per la temperatura assoluta dia un quoziente costante.

Ma alla stessa guisa che per ispianarci la via alla spiegazione del moto del pendolo fisico abbiamo preso a considerare il pendolo semplice (86), quantunque non realizzabile: così per prepararsi allo studio degli aeriformi, quali sono in natura, si è introdotto nella scienza il concetto di un corpo ideale, che segua costantemente e con tutto il rigore quella legge [8], e gli si è dato il nome di **gas perfetto.** Che esso non possa avere esistenza reale si capisce tosto; poichè la legge, da cui è caratterizzato, conduce all'assurdo che per una certa temperatura (lo zero assoluto) debba esistere una massa senz'occupare uno spazio comunque piccolo.

Il gas perfetto dovrebbe avere le molecole affatto libere da ogni azione scambievole, e quindi fra di loro non dovrebbe nemmeno esercitarsi l'attrazione universale. Cessando collo zero assoluto il loro moto di traslazione, dovrebbe cessare altresì la forza espansiva, e tutta la massa cadere in polvere incoerente.

L'esperienza invece ha rivelato, anche senz'arrivare a temperature sì basse, che le attrazioni mutue delle molecole aumentano talmente da provocare il cambiamento di stato di tutti gli aeriformi conosciuti.

Dunque la temperatura assoluta, quale fu ora dedotta, non corrisponderebbe ad una realtà fisica; ma sarebbe una semplice astrazione della mente la quale, oltre che ridurre a maggiore semplicità i calcoli che si fanno per gli usi pratici, torna anche utile nello studio dell'energia termica.

Sotto un certo aspetto è gran ventura che i nostri metodi di misura non comportino la precisione matematica; giacchè in tal modo l'influenza di molte cause perturbatrici, che rendono così complicati i fenomeni naturali, è del l'ordine di grandezza degli errori di osservazione e però ci sfugge, rendendoci più agevole lo stabilire le leggi di prima approssimazione, come è appunto quella di Boyle, le

quali, se non si verificano mai rigorosamente, sono d'altro canto l'unica ed infallibile guida nella spiegazione dei fenomeni.

Guai se Keplero avesse potuto disporre di osservazioni più esatte! Chi sa mai di quanti secoli si sarebbe ritardata l'enunciazione delle sue tre leggi (132), che aprirono la via alle meravigliose scoperte di Newton.

E, per tornare al nostro soggetto, la legge formulata colla [8], quantunque non esprima fedelmente le proprietà degli aeriformi e si riferisca al caso ideale del gas perfetto, è tuttavia preziosa non solo nelle applicazioni, ma ben anco per la scienza pura: poichè, avendo stabilite le condizioni meccaniche in cui dovrebbero trovarsi le molecole del gas perfetto, sarà possibile indagare le azioni che fra le molecole devono esercitarsi per dar luogo alle deviazioni da essa legge, quali si osservano in natura. Furono fatte molte ipotesi, fu tentato anche di stabilire la legge più complessa che meglio di quella corrisponda alla realtà. Ma siffatte indagini escono dalla cerchia de' nostri studi.

403. Noi dobbiamo accontentarci di adombrare la teoria dei gas perfetti, e le nostre considerazioni teoriche troveranno tanto miglior conferma dai fatti quanto più lontani saranno gli aeriformi, su cui sperimenteremo, dalle condizioni nelle quali passano allo stato liquido (387).

Abbiamo veduto (401) come la temperatura assoluta Θ di un dato gas sia proporzionale alla sua forza viva molecolare:

$$R\Theta = \frac{Mu^2}{2},$$

ove M indicava la massa totale, ed u^2 la media dei quadrati delle velocità delle singole molecole. Si tratta ora di chiarire in quali condizioni dinamiche debbano trovarsi due gas diversi per avere la stessa temperatura.

A tal fine bisogna ricorrere ad un teorema, la cui dimostrazione rigorosa supera le nostre cognizioni elementari di matematica. Il teorema dice che quando due gas sono mescolati insieme, cioè quando si trovano in presenza da

lungo tempo delle molecole di due specie, le velocità si distribuiscono in modo che la forza viva media di una molecola è la medesima. Ma i due gas mescolati sono certamente alla stessa temperatura. E d'altro canto se due gas, aventi la stessa forza viva molecolare media quando sono separati, vengono riuniti, la forza viva molecolare media del miscuglio deve necessariamente avere lo stesso valore. Così accade della temperatura.

Dunque possiamo conchiudere che *due gas sono alla medesima temperatura quando le loro molecole hanno la medesima forza viva media*, quando sia cioè:

$$\frac{m u^2}{2} = \frac{m' u'^2}{2},$$

dove m ed m' sono le masse di due molecole di natura diversa ed u^2, u'^2 le rispettive medie dei quadrati delle velocità.

404. Se n molecole del primo gas occupano 1^{m^3}, esercitandovi la pressione B, ed n' del secondo sono necessarie per esercitare la medesima pressione in un volume uguale, la [1] del § 398 dà:

$$B = \frac{1}{3} n m u^2 = \frac{1}{3} n' m' u'^2,$$

la quale, confrontata colla precedente, indica che dev'essere

$$n = n',$$

cioè conduce alla **ipotesi di Avogadro e di Ampère**, secondo cui: *in volumi uguali si trova lo stesso numero di molecole dei vari gas, purchè sieno presi tutti a temperatura e pressione uguale.*

Oppure, riflettendo che nm, $n'm'$ sono le masse contenute nell'unità di volume: *le densità dei vari gas stanno fra loro come i rispettivi pesi molecolari*; ciò che si verifica benissimo coll'esperienza, come appare dalla seguente tabella, dove le divergenze sono da attribuirsi in parte agli errori d'osservazione, ed in parte alla circostanza che i gas reali si scostano dal gas perfetto.

Gas.	Formola Molecolare	Peso Molecolare	Densità relativa Idrogeno = 2	Densità relativa Aria = 1
Idrogeno	H_2	2	2	0,06926
Azoto	N_2	28	28,1	0,9714
Ossigeno.	O_2	32	31,9	1,10563
Cloro [1]	Cl_2	71	71,0	2,46
Arsenico	As_4	300	299,1	10,357
Fosforo	Ph_4	124	126,7	4,388
Mercurio	Hg	200	201,4	6,976
Zolfo	S_2	64	63,8	2,211
Ossido di carbonio. . . .	CO	28	28,2	0,968
Protossido d' azoto. . . .	N_2O	44	44,1	1,527
Acqua	H_2O	18	18,0	0,623
Anidride carbonica . . .	CO_2	44	44,2	1,529
Acido cloroidrico	HCl	36,5	36,9	1,278
Cianogeno	C_2N_2	52	52,2	1,806
Ammoniaca	NH_3	17	17,0	0,590
Acido acetico.	$C_2H_4O_2$	60	60,0	2,08
Alcool	C_2H_6O	46	46,6	1,613
Etere.	$C_4H_{10}O$	74	74,1	2,565
Benzolo	C_6H_6	78	79,5	2,752

Bisogna avvertire che le densità relative all'aria furono determinate ad alte temperature ed a basse pressioni affinchè gli aeriformi più si accostassero al gas perfetto. In seguito (420) impareremo a conoscere il metodo sperimentale che servì a siffatte determinazioni.

[1] Sino a 600°. A temperature più alte la densità va diminuendo. Confronta § 423.

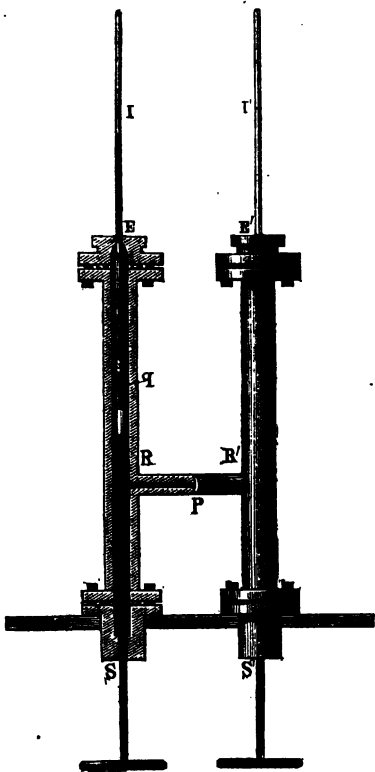
—

CAPITOLO XX.

Differenze fra liquido, vapore e gas. Vaporizzazione dei liquidi e condensazione degli aeriformi.

405. Col fine di acquistare delle nozioni chiare intorno alle proprietà degli aeriformi, quali realmente esistono in natura, analizzeremo attentamente come si comporti l'anidride carbonica, quando venga assoggettata a grandi variazioni di pressione. Lo studio dell'aria, o dell'idrogeno, o degli altri gas, che più difficilmente si liquefanno, non sarebbe altrettanto istruttivo entro i limiti delle temperature facili a prodursi; perchè essi, come già osservammo, si scostano troppo poco dal gas perfetto, le cui isoterme abbiamo imparato a conoscere al § 387.

Fig. 278.

L' **apparecchio di Andrews** per cimentare l'anidride carbonica consiste in due cilindri di rame *R*, *R'* (fig. 278) comunicanti fra loro per mezzo del tubo *P* e muniti in cima

di grossi coperchi *E, E'*, attraverso ai quali passano a tenuta due canne di vetro *I, I'* a grosse pareti e capillari nella parte superiore. Nell'una è chiusa l'anidride, nell'altra dell'aria mediante una goccia di mercurio *q*: ed il resto delle canne e dei cilindri è pieno d'olio, che serve a trasmettere la pressione prodotta girando le viti d'acciaio *S, S'*. Il tutto può essere mantenuto a temperature costanti, immergendolo in bagni acconci.

La canna dell'aria serviva da manometro per dare le pressioni corrispondenti ai volumi, che l'anidride carbonica andava assumendo nell'altra canna: e le linee isotermiche, riprodotte nella figura 279, sono la rappresentazione di queste esperienze.

406. Per l'intelligenza del disegno premettiamo che i numeri scritti lungo l'asse delle ascisse sono millesimi del volume iniziale misurato a 0° ed alla pressione normale, e che nel disegno per economia di spazio fu omessa la porzione inferiore del sistema d'isoterme fino alla pressione di 45 atmosfere, come pure fu omessa la porzione di destra per volumi maggiori di 16 millesimi.

Le **curve isotermiche dell'anidride carbonica** sono punteggiate e quelle continue, che si vedono a destra, appartengono all'aria, e si sono riportate pel confronto.

Così, per esempio, si scorge che, mentre l'aria a 48°,1 e sotto la pressione di 85 atmosfere si riduce a 0,014 del volume primitivo, l'anidride carbonica nelle medesime condizioni occupa già un volume alquanto minore dei 0,007.

407. A questa temperatura di 48°,1 la isoterma dell'anidride differisce dalla iperbola caratteristica del gas perfetto per essere più sdraiata sulla linea dei volumi. Ma a temperature inferiori comincia a manifestarsi un'altra diversità. Così l'isoterma 35°,5 sale abbastanza rapidamente finchè il volume dell'anidride superi i 0,006; ma poi si piega, indicando che allora quell'aeriforme comincia a cedere più facilmente alla compressione, e ciò finchè si trovi ridotto ai 0,003 del volume iniziale; giacchè in seguito diventa via via più renitente alla compressione, come accenna l'anda-

mento quasi verticale della curva. Siffatta anomalia è ancora più pronunziata nelle isoterme 32°,5 e 31°,1.

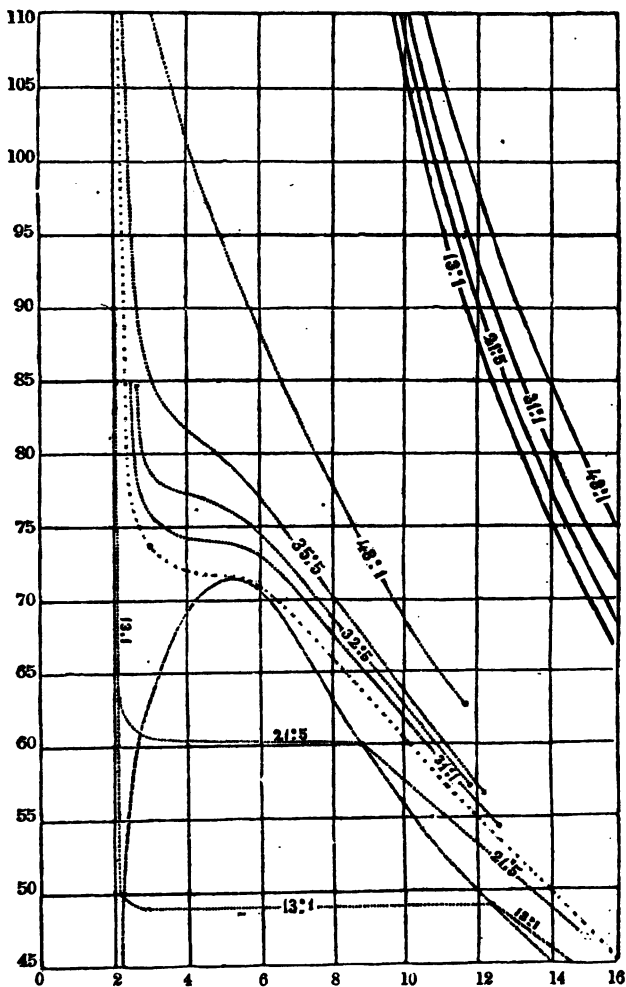



Fig. 279.

408. Ma alla temperatura di 21°,5, ed a quelle inferiori, l'inflessione è tale che la curva si riduce ad essere per un

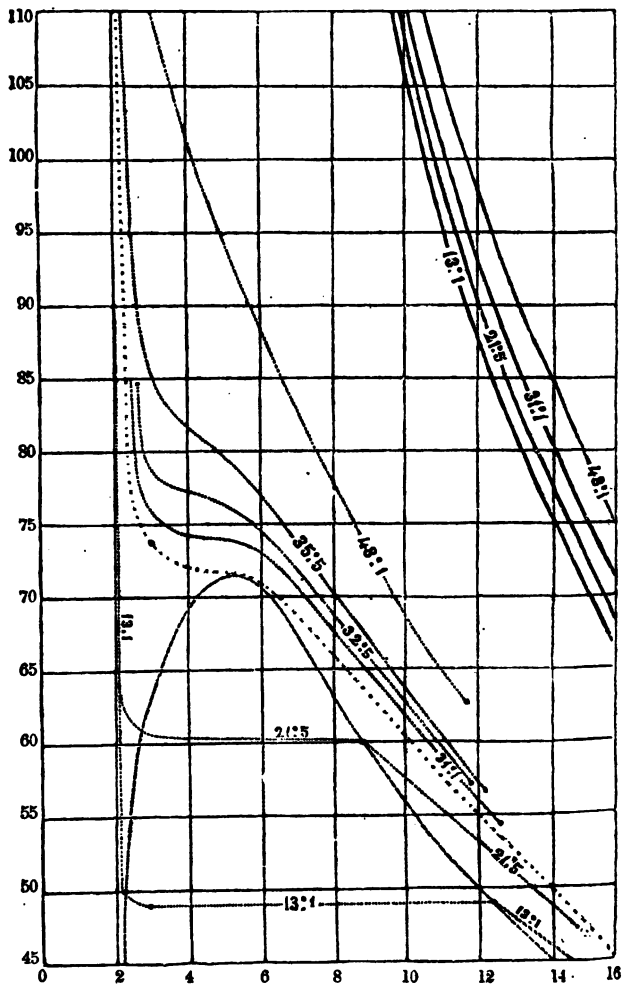



Fig. 279.

buon tratto quasi orizzontale, e lo sarebbe perfettamente se nell'anidride, cimentata da Andrews, non si fossero trovate frammiste delle traccie d'aria.

V' ha di più. Mentre l'anidride carbonica si trova nelle condizioni corrispondenti al tratto orizzontale dell'isoterma, cioè *mentre al variare del volume rimane inalterata la pressione, la sostanza è parte allo stato aeriforme e parte allo stato liquido*, come si vede bene dalla superficie di separazione che presenta entro il tubo di vetro *I* (fig. 278), ov'è raccolta. Diminuendo il volume totale, cresce la quantità del liquido e finalmente scompare l'ultima bollicina aeriforme. Da quell'istante la pressione riprende a salire e l'isoterma diventa ben presto quasi verticale (fig. 279), accennando alla difficile compressibilità dei liquidi.

409. A queste temperature relativamente basse, l'anidride carbonica si presenta adunque sotto tre aspetti ben distinti:

1° Quando le è concesso uno spazio sufficiente, è per intero aeriforme: riducendo a poco a poco quello spazio, la pressione in sulle prime aumenta quasi come se fosse un gas perfetto, poi via via aumenta più lentamente fino a rimaner costante. Allora si dice che l'aeriforme, o più comunemente, il vapore, ha raggiunto lo stato di **saturazione**, perchè in quello spazio non potrebbe esservene contenuta una quantità maggiore.

2° Se l'**aeriforme saturo** viene costretto in un volume ancora minore (mantenendo costante la temperatura), comincia a liquefarsi e la sua forza elastica non aumenta. Sono adunque in presenza i due stati d'aggregazione.

3° Coll'ulteriore diminuzione del volume tutta la sostanza si riduce allo stato liquido.

410. All'incontro, comprimendo l'anidride carbonica ad una temperatura sempre costante, ma superiore ai 31°, non è possibile discernere una superficie di separazione: la sostanza persevera tutta quanta nello stato aeriforme, essendo da prima più ed in seguito meno compressibile del gas perfetto (402). V'è dunque una certa *temperatura, al disopra della quale torna impossibile liquefare l'anidride carbonica, comunque forte sia la pressione cui si assoggetta.* Andrews le

ha dato il nome di **temperatura critica** e l' ha trovata per l' anidride carbonica di 30°,92.

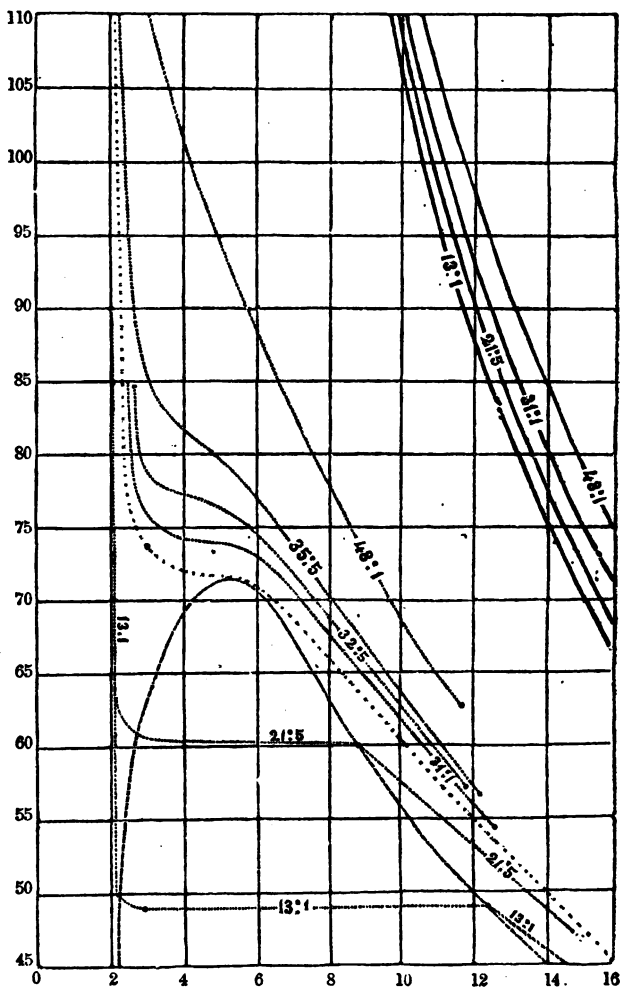



Fig. 279.

La curva della temperatura critica ha all'incirca l'andamento che si vede nel disegno, ov'è tracciata con punti più radi delle altre. Essa divide tutto il campo in due parti: nella superiore l'anidride è un gas permanente, nell'inferiore può bensì essere un aeriforme, ma vi è *coercibile*. Quest'ultima parte del campo può dividersi in tre regioni mediante una linea (tratteggiata) che passi per le estremità dei segmenti orizzontali delle isoterme: entro la regione abbracciata da siffatta linea la sostanza è parte liquida, parte aeriforme satura: entro la regione di destra è aeriforme non satura; in quella di sinistra è tutta liquida.

411. E qui sarà bene precisare meglio il significato dei due vocaboli gas e vapore, chiamando **gas** quell'aeriforme che si trova nelle condizioni rappresentate dai punti della parte superiore del campo, e chiamandolo **vapore** quando corrisponde alla parte inferiore: **vapore saturo** se è nella prima regione di questa parte, ossia se è in presenza di una porzione comunque piccola di liquido, **vapore non saturo** se è nella seconda regione.

Dalla regione del gas alle altre non si può passare che col raffreddamento.

Passando dalla regione del vapore non saturo a quella del vapore saturo, si scorgono delle goccioline di rugiada, che si depositano sulle pareti.

Passando invece dalla regione del vapore in quella del liquido, sparisce l'ultima bollicina aeriforme, e tutta la massa assume un aspetto omogeneo.

Il passaggio poi dalla regione del vapore a quella del gas naturalmente non è visibile. Ma non è nemmeno visibile quello dalla regione del liquido alla regione del gas: e ciò è della massima importanza, perchè sta ad indicare che non v'è una distinzione ben netta fra questi due stati di aggregazione; ma che si può passare per gradi insensibili dall'uno all'altro, come abbiamo notato relativamente al passaggio dallo stato liquido allo stato solido (163).

412. Al culmine della regione di saturazione si trova il **punto critico** dell'anidride carbonica corrispondente alla temperatura critica (30°,92) ed alla pressione di circa

72 atmosfere. L'anidride, che si trovi in queste condizioni, non è nè ben liquida nè bene aeriforme: ogni minima variazione di temperatura o di pressione basta a determinarvi dei cambiamenti grandissimi di densità, che producono nell'interno del tubo, esagerandole, le parvenze presentate dal mescolarsi di fluidi incolori sì, ma diversi, o dall'aria che sale lambendo la superficie di un corpo caldo.[1]

Le altre sostanze si comportano in modo analogo. L'ossigeno, l'azoto, l'idrogeno, ec. hanno temperature critiche così basse, che fino a due anni fa si disperava quasi di attuarle (481). I corpi al contrario, che sono liquidi nelle condizioni ordinarie, hanno una temperatura critica più elevata dei 31°; e ne riferiamo alcuni esempi.

	Temperatura critica	Atmosfere	
Etere etilico $C_4H_{10}O$	196°,2		Averanius
Acetone	246 ,1		»
Alcool C_2H_6O	234 ,6	65,0	Hannay e Hogarth
Solfuro di carbonio (CS_2). .	272 ,9	77,9	» »
Cloruro di carbonio (CCl_4) .	277 ,9	58,1	» »
Acqua (*scioglieva il vetro del tubo*)	411 ,7		Cagniard de la Tour.

413. Ecco un accenno per ispiegare questi fenomeni colla teoria dinamica degli aeriformi. E salti pure il paragrafo chi lo trova troppo astruso.

La forza viva delle molecole è tanto maggiore quanto più alta è la temperatura (400): e, quando essa superi l'energia potenziale delle attrazioni molecolari, le traiettorie delle singole molecole rimarranno curve aperte, analogamente a quello che si verifica pei corpi celesti (148). Allora, per quanto diminuisca lo spazio loro concesso, continueranno esse a muoversi quasi in linea retta fra due collisioni consecutive (281): continueranno cioè a trovarsi in quelle con-

[1] Si possono rendere visibili proiettandole sopra uno schermo bianco col mezzo di un fascio di luce solare, che abbia attraversato una lente convergente.

dizioni dinamiche, le quali spiegano così bene le proprietà dei gas perfetti. Ma due circostanze potranno contribuire a modificare tali proprietà: il volume delle molecole, che non dev'essere nullo come abbiamo supposto, e le loro attrazioni reciproche.

Il volume delle molecole influirà nel senso di render minore lo spazio libero pei moti molecolari, e però di aumentare il numero delle collisioni e con esso la pressione. — È quello che si verifica per l'idrogeno nelle condizioni ordinarie, il quale si comprime meno che non indichi la legge di Boyle.

Le forze di coesione avranno un effetto opposto, cioè di piegare le traiettorie tanto più spesso quanto maggiore sia il numero delle molecole presenti in un dato spazio: cosicchè ciascuna andrà in media ad urtare con minor impeto contro la parete, esercitandovi una pressione minore di quella che competerebbe al gas perfetto, le cui molecole vanno per linee rette. È questo il caso dell'aria e della massima parte dei gas, quando si trovino nelle condizioni ordinarie, poichè si comprimono più di quello che vorrebbe la legge di Boyle.

Ma la sola compressione non varrà a produrre il cambiamento di stato. Sarà necessario raffreddare la sostanza fino a che la forza viva media di traslazione molecolare diventi minore di quella che potrebbero acquistare due molecole le quali, partendo da distanza grandissima ed obbedendo alle loro azioni scambievoli, si avvicinassero fino al contatto.

Raggiunta questa temperatura (che è la temperatura critica del § 410), le varie molecole avranno sorte diversa a seconda della loro forza viva individuale. Quelle, che in un dato istante l'avranno maggiore della media, potranno continuare ad aggirarsi lungo linee aperte; ma le altre, che l'avranno minore, saranno costrette a descrivere orbite chiuse o, ciò che torna il medesimo, due o più molecole si riuniranno a formare un gruppo d'atomi più complesso.

Il numero dei sistemi molecolari sarà in tal guisa diminuito, e se la loro forza viva media (e quindi la tempera-

tura) sarà mantenuta inalterata, dovrà scemare la quantità di moto scambiato colla parete, e con essa la pressione.

Giunte le cose a questo punto, saremo in presenza di un vapore non saturo (411).

Se allora ne viene scemato il volume, la pressione aumenterà sì; ma meno rapidamente che pel gas perfetto, giacchè venendo ad essere più ravvicinate le molecole, le collisioni saranno più frequenti, ed andrà aumentando il numero dei sistemi molecolari più complessi, e se ne formeranno di più complessi ancora. Cosicchè, proseguendo nella riduzione del volume, vi arriverà a tale che ogni ulteriore avvicinamento delle molecole, piuttosto che accrescere il numero degli urti colle pareti, raggrupperà i sistemi più semplici o meno veloci intorno agli altri. Allora si sarà raggiunto lo stato di saturazione (409), cui corrisponde per ogni temperatura una pressione indipendente dal volume.

In seguito gli aggruppamenti diverranno così grossi da rendersi visibili sotto forma di **nebbia**, od anche si depositeranno sulle pareti, dando luogo poi alle goccioline di **rugiada**.

In queste nostre considerazioni teoriche non abbiamo finora tenuto conto della gravità: ed infatti, quando si tratta di un gas, essa non può esercitare altra influenza che di rendere parabolici (83) i tratti rettilinei delle escursioni molecolari, e con ciò di aumentare alcun poco la componente del moto diretta verso il basso, così da produrre una pressione alquanto maggiore sul fondo che nei punti più alti (228). Ma è tanta la velocità di proiezione molecolare, che gli archi parabolici devono scostarsi pochissimo dalla linea retta, in guisa che l'influenza della gravità è veramente trascurabile.

Tuttavia coll'ingrossarsi delle molecole, la loro velocità media deve diminuire se, insieme alla temperatura, rimane costante la loro forza viva media (403); e però gli archi parabolici devono acquistare maggior curvatura; ed i gruppi più complicati andar cadendo senza potersi più rialzare, se la loro forza viva di traslazione non superi l'energia potenziale dell'adesione col fondo. Il liquido formatosi si raccoglierà adunque in basso.

414. Spiegata così per sommi capi la liquefazione o, come si dice più comunemente, la **condensazione degli aeriformi**, ci faremo ad analizzare il passaggio inverso, cioè la **vaporizzazione dei liquidi.** E per fissare le idee supponiamo che un liquido si trovi in un recipiente, che non contenga nessun'altra sostanza all'infuori del suo proprio vapore, come sarebbe il mercurio in un barometro. Allora accadrà che quelle molecole, le quali arrivano alla superficie libera del mercurio con sufficiente velocità per isvincolarsi dalla forza di coesione, andranno a formar parte del vapore, vagando per la camera barometrica; e di quelle libere invece, venendo in collisione colla superficie medesisima, saranno trattenute nella massa liquida. Il numero delle prime supererà quello delle seconde, se il vapore non è ancor saturo; ma gli sarà uguale nello stato di saturazione: e la densità del vapore in questo stato sarà determinata dalla condizione che l'energia cinetica del vapore uguagli l'energia potenziale della coesione nel liquido.

415. Il numero delle molecole contenute nell'unità di volume del vapore rimarrà adunque costante finchè non muti la temperatura, e per conseguenza rimarrà costante la pressione esercitata dal vapore sul liquido, anche se si approfonda più o meno la canna del barometro nel pozzetto. Ad ogni ingrandimento della camera barometrica corrisponderà una vaporizzazione del liquido, e ad ogni impiccolimento una liquefazione del vapore.

E ciò si verifica infatti con ogni maggiore esattezza. Se non che la pressione esercitata dal vapore di mercurio è così piccola alle temperature ordinarie (419), che questo liquido non si presta a rendere bene evidente il fenomeno. Si ricorre a tal fine all'etere, all'alcool, all'acqua, ec., e si opera come segue.

Si riempiono quattro canne (fig. 280, pag. seg.) come per l'esperienza di Torricelli (213): la prima *A* si capovolge sul pozzetto, e servirà a misurare colla sua colonna di mercurio *OQ* la pressione atmosferica perchè, come abbiamo detto, la presenza del vapore di mercurio nella camera, non produce effetti sensibili; la seconda *B* prima di turarla col dito si

finisce di riempire con poca acqua, la terza C con alcool, la quarta *D* con etere. Quando sono tutte al posto nel medesimo pozzetto, si vede che in ciascuna si stabilisce ben presto l'altezza definitiva della colonna liquida, e ciò sta ad indicare che il processo della **vaporizzazione nel vuoto** richiede brevissimo tempo; ma si osserva di più una depressione del mercurio minore per l'acqua *PQ*, maggiore per l'etere *QM*. Il vapor d'acqua saturo esercita adunque una pressione, o, come si dice, ha una tensione misurata dalla colonna di mercurio *PQ*: pel vapor d'alcool la tensione è misurata da *NQ*, pel vapore d'etere da *MQ*.

Fig. 280.

416. Con un pozzetto abbastanza profondo si potrebbe constatare che siffatte depressioni rimangono inalterate abbassando più o meno le canne. Ma si può ricorrere anche all'apparecchio, che ci servì a stabilire la legge di Boyle (232), introducendo per la chiavetta *C* (fig. 281) un poco d'etere, chiudendo e verificando che il dislivello del mercurio *HK* non dipende dall'altezza, alla quale si porta il tubo chiuso; purchè vi siano in presenza l'etere liquido ed il suo vapore.

Per mostrare il contegno dei vapori non saturi, bisognerebbe rinserrare colla chiavetta una quantità di liquido così

Fig. 281.

piccola che mal sarebbe fattibile. Si ricorra piuttosto al piccolo recipiente *R* munito di un cannello, si alzi il tubo aperto *H*, in modo da mandare del mercurio nell' imbutino *C*, indi si chiuda la chiavetta, si faccia bollire l' etere in *R* tenendo il capo del cannello immerso in quel mercurio, cosicchè venga espulsa dal vapore tutta l' aria; poi questo capo, che è smerigliato esternamente, s' impegni nel collo dell' imbutino pure smerigliato, si apra la chiavetta e si abbassi cautamente il tubo aperto *H* quanto è necessario per far passare nel tubo *K*, che poi si chiuderà, un piccolo volume di vapore.

Allora, fissando il tubo aperto *H* ed alzando quello chiuso *K*, il menisco non rimarrà più ad un livello costante, come nel caso della saturazione; ma salirà, e così ci mostrerà che la tensione del vapore non saturo diminuisce al crescere del volume.

417. Tutto ciò accade a temperatura costante ed inferiore alla temperatura critica (410). Un vapore non saturo, che scemi di volume, acquista maggior tensione fino ad un certo limite corrispondente alla saturazione, limite che si chiama **tensione massima** del vapore a quella temperatura.

Dalle curve isotermiche dell' anidride carbonica vediamo che *al salire della temperatura aumenta la tensione massima:* e si può dimostrare facilmente che ciò vale per un vapore qualunque, circondando il tubo *D* della figura 280 con un secondo tubo *AC* (fig. 282), versandovi acqua, che si può scaldare dal disotto, se il pozzetto è di ferro. La depressione del mercurio si vede aumentare, ed anzi, se nell'acqua si trova un barometro *B*

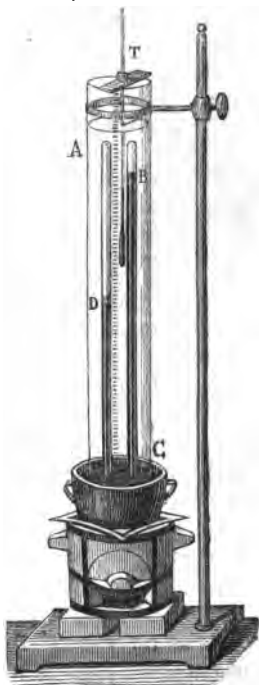



Fig. 282.

ed un termometro *T*, si potrà determinare la differenza di livello dei menischi *B*, *D* nei due tubi, e tale differenza ridotta a 0° darà la misura della tensione massima del vapore alla temperatura indicata dal termometro.

Si può anche ricorrere al tubo rappresentato dalla figura 283, immergendo in un bagno caldo il ramo più corto, che contiene il liquido da cimentare, misurando il dislivello del mercurio ed aggiungendovi l'indicazione del barometro.

Fig. 283.

418. Un tubo barometrico *M* (fig. 284), piegato in cima, contiene etere, che col suo vapore produce la depressione del mercurio corrispondente alla temperatura dell'ambiente. Si circondi di ghiaccio all'estremità *R*, e il mercurio si vedrà salire fino al punto preciso ove si fermerebbe, se tutta la camera barometrica fosse nel ghiaccio. Perchè? Nella regione più fredda la tensione è minore, e l'aeriforme vi sarà spinto dalla maggior tensione, che regna nella più calda: e qui il liquido evapora, mentre là il vapore si liquefà. L'equilibrio non potrà sussistere finchè non regni ovunque la pressione voluta dalla temperatura più bassa.

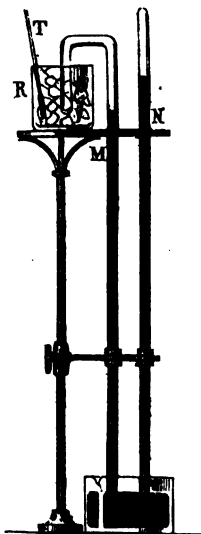



Fig. 284.

Si può trar partito da questo fenomeno per misurare comodamente la tensione massima a temperature bassissime, circondando il palloncino con una miscela frigorifera (375), ove peschi un termometro *T*, e determinando col catetometro la differenza di livello fra il menisco *M* e quello del barometro normale *N*.

419. Con questi metodi e con un altro, che riferiremo in seguito (440), ed usando le più scrupolose cautele per assicurare la precisione migliore, furono determinati i numeri della seguente tabella.

Si vede subito che la tensione aumenta molto più rapidamente della temperatura. Infatti, mentr' essa è di un'atmosfera (760^{mm}) a 100°, basta un riscaldamento di poco più di 20° per raddoppiarla, a 135° è già maggiore di 3 atmosfere ed a 230 supera le 27.

Tensione massima del vapore acqueo in millimetri di mercurio alla latitudine di Parigi (48°50')

(Secondo REGNAULT).

Temp.	Tensione	Temp.	Tensione	Temp.	Tensione	Temp.	Tensione
− 32°	0,320	11°	9,792	37°	46,691	105°	906,41
30	0,386	12	10,457	38	49,302	110	1 075,37
25	0,605	13	11,162	39	52,039	115	1 269,41
20	0,927	14	11,908	40	54,906	120	1 491,28
15	1,400	15	12,699	41	57,910	125	1 743,88
10	2,093	16	13,536	42	61,055	130	2 030,28
9	2,267	17	14,421	43	64,346	135	2 353,73
8	2,455	18	15,357	44	67 790	140	2 717,63
7	2,658	19	16,346	45	71,391	145	3 125,55
6	2,876	20	17,391	46	75,158	150	3 581,23
5	3,113	21	18,495	47	79,093	155	4 088,56
4	3,368	22	19,659	48	83,204	160	4 651,62
3	3,644	23	20,888	49	87,499	165	5 274,54
2	3,941	24	22,184	50	91,982	170	5 961,66
− 1	4,263	25	23,550	51	96,661	175	6 717,43
0	4,600	26	24,988	52	101,543	180	7 546,39
+ 1	4,940	27	26,505	55	117,478	185	8 453,23
2	5,302	28	28,101	60	148,791	190	9 442,70
3	5,687	29	29,782	65	186,945	195	10 519,63
4	6,097	30	31,548	70	233,093	200	11 688,96
5	6,534	31	33,406	75	288,517	205	12 955,66
6	6,998	32	35,359	80	354,643	210	14 324,80
7	7,492	33	37,411	85	433,041	215	15 801,33
8	8,017	34	39,565	90	525,450	220	17 390,36
9	8,574	35	41,827	95	633,778	225	19 097,04
10	9,165	36	44,201	100	760,000	230	20 926,40

Tensione dei vapori saturi di diversi liquidi.

(REGNAULT).

Temperatura	Mercurio	Alcool	Cloroformio	Solfuro di carbonio	Etere
— 20°	—	3,34	—	47,30	68,90
— 15	—	5,10	—	61,64	89,31
— 10	—	6,47	—	79,44	114,72
0	0,02	12,70	—	127,91	184,39
+ 10	0,03	24,23	—	198,46	286,83
20	0,04	44,46	160,47	298,03	432,78
30	0,05	78,52	247,51	434,62	634,80
40	0,08	133,69	369,36	617,53	907,04
50	0,11	219,90	535,05	857,07	1264,83
60	0,16	350,21	755,44	1164,51	1725,01
70	0,24	541,15	1042,11	1552,09	2304,90
80	0,35	812,91	1407,64	2032,53	3022,79
90	0,51	1189,30	1865,22	2619,08	3898,26
100	0,75	1697,55	2428,54	3325,15	4953,30
110	1,07	2367,64	3110,99	4164,06	6214,63
120	1,53	3231,73	3925,74	5148,79	7719,20
130	2,18	4323,00	4885,10	6291,60	
140	3,06	5674,59	6000,16	7603,96	
150	4,27	7318,40	7280,62	9095,94	
520	8264,96				

420. La densità dei vapori non saturi relativa all'aria è misurata (235) dal rapporto fra il peso di vapore e il peso d'aria, che occupano lo stesso volume alla stessa temperatura e pressione. Fu determinata con vari metodi, dei quali citeremo il seguente, dovuto a Dumas. Il palloncino di vetro *P* (fig. 285) col collo affilato *C* si asciuga estraendone l'aria e facendovela rientrare attraverso al cloruro calcico, si riscalda colla mano, poi si tuffa nel liquido da esaminare, il quale vi penetrerà col successivo raffreddamento. Allora si

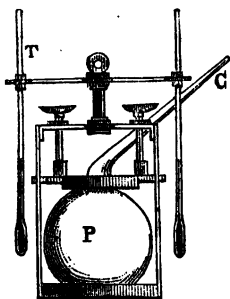



Fig. 285.

dispone il palloncino, insieme ad un termometro T in una marmitta contenente od olio o cloruro di zinco, e si porta ad una temperatura superiore a quella, cui il vapore saturo ha una tensione uguale alla pressione atmosferica. Il liquido si vaporizza presto e, quando il getto di vapore cessa di erompere, si chiude il beccuccio colla fiamma. Così si può pesare la sostanza, che alla temperatura del bagno ed alla pressione indicata dal barometro riempie nello stato di vapore non saturo il palloncino: e, determinata in seguito la capacità di questo (351), si hanno i dati necessari per calcolare la densità cercata.

421. Non vogliamo lasciare senza menzione un altro metodo, recentemente applicato da V. Meyer, perchè molto più sbrigativo.

Quando l'ampolla di vetro o di porcellana A (fig. 286) è portata alla temperatura voluta, essendo immersa nel bagno B, vi s'introduce un piccolissimo peso p della sostanza da vaporizzare, si chiude col tappo e si raccoglie nella campanetta C l'aria spostata, il cui volume v si misura in cc^3 alla pressione b ed alla temperatura t dell'ambiente. Quest'aria, quando si trovava nella campanetta alla temperatura ed alla pressione che ha ora il vapore, occupava precisamente il volume del vapore medesimo, e però dividendo il peso p di questo pel peso q (in grammi) dell'aria (385,3°), cioè:

C

A

B

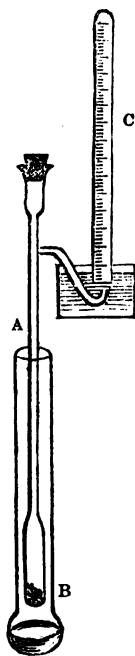



Fig. 286.

$$q = 0{,}001\,293 \frac{b}{760} \frac{v}{1+\alpha t},$$

si ottiene senz'altro la densità cercata:

$$\chi = \frac{p}{q} = \frac{760p}{0{,}001\,293\, b} \frac{1+\alpha t}{v}.$$

422. Con questi metodi, ed altri simili, e tenendo conto di tutte le correzioni, fu trovato che la densità de' vapori relativa all'aria non si mantiene indipendente nè dalla

pressione (235) nè dalla temperatura, come dovrebb'essere se gli aeriformi seguissero la legge caratteristica del gas perfetto (402). Essa va aumentando coll'abbassarsi della temperatura e coll'aumentare la pressione, e la variazione è tanto più rapida quanto più si avvicina il vapore ad esser saturo. Così, per esempio, la densità del vapore d'acido formico a 20° (cui corrisponde la tensione massima di 30^{mm}) fu trovata di 2,80 a $2^{mm},7$, e di 3,15 a $24^{mm},2$; e quella dell'acido acetico sotto la pressione atmosferica fu trovata a 250° di 2,08, a 200° di 2,22, a 125° di 3,20.

All'incontro, inalzando la temperatura o scemando la pressione, la densità relativa all'aria varia sempre meno fino a che diviene sensibilmente costante. Ed è allora che si verifica la legge di Avogadro (404).

423. Ma poi accade per alcuni vapori che, a temperature più elevate, la densità relativa all'aria ricomincia a diminuire, ed insistendo nel riscaldamento, arriva a ridursi a metà. Ciò dipende dal fenomeno della **dissociazione**, ossia della decomposizione parziale della sostanza, che si capisce come debba iniziarsi in quelle molecole, nelle quali la forza viva degli atomi superi l'energia potenziale dell'affinità (145). Allora la molecola si sfascia e gli atomi cominciano a vagare isolati: cosicchè per esempio, le molecole biatomiche danno origine a due atomi per ciascuna, e quando la temperatura è così alta che tutti gli atomi si sieno resi indipendenti, sarà come se il gas constasse di un numero doppio di molecole.

I vari effetti, che un progressivo riscaldamento può produrre sui corpi, sono resi evidenti dall'ioduro di mercurio in polvere rossa, il quale, raccolto entro un palloncino ed esposto cautamente alla fiamma, comincia col diventar giallo accennando ad una diversa disposizione molecolare, poi si fonde in un liquido bruno, indi si cambia in aeriforme trasparente, che in seguito, dissociandosi, si tinge poco a poco di violetto, come il vapore d'iodio. Col raffreddamento passa in senso inverso per tutti i medesimi stadi; ma per farlo ridiventar rosso bisogna gettarvi un piccolo cristallo d'ioduro rosso (371).

424. Ad onta che i vapori abbiano una densità variabile, quando si vogliono, pei bisogni della pratica, risolvere dei problemi analoghi a quelli del § 385, si potrà con sufficiente approssimazione ricorrere alle medesime formole, che abbiamo dato pei gas; usando l'avvertenza che nei vari casi il valore della pressione *B* deve risultare minore della tensione massima (419) relativa alla temperatura *t*, altrimenti quelle formole sono in difetto, perchè una parte dell'aeriforme è passata allo stato liquido.

Qui, per dare un'idea dell'errore che si commette, sono segnati di fronte i volumi in litri di 1gr di vapor acqueo saturo, quali furono trovati sperimentalmente da Fairbrain e Tait, e quali si calcolano colla formola 5a del § 385, ponendovi (404) per la densità del gas acqueo $\chi = 0,623$ e per *B* la tensione massima (419) corrispondente alla temperatura *t*.

Temp.	Esp.	Calc.	Temp.	Esp.	Calc.	Temp.	Esp.	Calc.
58°,20	8,275	8,38	92°,65	2,150	2,18	134°,86	0,584	0,602
68, 51	5,334	5,41	117, 16	0,943	0,991	139, 21	0,497	0,537
70, 75	4,920	4,94	124, 16	0,759	0,809	144, 74	0,450	0,466
79, 40	3,438	3,52	130, 67	0,635	0,674			

425. Finora abbiamo supposto che la vaporizzazione avvenga nel vuoto, giacchè la presenza del vapore di mercurio è trascurabile, e la camera barometrica è il vuoto più perfetto (242) che possiamo realizzare. La **vaporizzazione in presenza di un gas**, entro un recipiente chiuso, avviene più lentamente: e ciò si spiega perchè le molecole che si spiccano dalla massa liquida, entrando in collisione con quelle del gas, vengono spinte indietro; ma, dopo il tempo richiesto dalla diffusione (257), l'equilibrio dinamico si stabilisce anche in questo caso, e lo spazio si satura di vapore.

Se il vapore formatosi non agisce chimicamente sul gas, possiamo prevedere (253) che il miscuglio acquisti una tensione uguale alla somma delle pressioni che eserciterebbero

i due aeriformi separatamente. E ciò si verifica infatti coll'apparecchio rappresentato dalla figura 287. Riempito esattamente di mercurio il tubo A, si apra la chiavetta C e si faccia uscire del mercurio cosicchè entri da B per V una certa quantità d'aria, che sia passata sopra al cloruro calcico; poi si chiuda e con un imbutino si aggiunga in B tanto mercurio da allivellarlo ne' due rami per ridurre l'aria rinchiusa alla pressione atmosferica: e sia N la divisione alla quale arriva il mercurio. Indi si aggiunga in B il liquido da vaporizzare, per es. etere, e si riapra la chiavetta per farne penetrare in A una piccola quantità.

La vaporizzazione comincierà tosto, ma il mercurio non cesserà di salire in B che dopo qualche tempo. Per ridurre il miscuglio aeriforme allo stesso volume che prima occupava l'aria sola, si aggiunga del mercurio in B, finchè arrivi di nuovo alla divisione N. La differenza di livello nei due rami misurerà l'aumento di tensione prodotto dal vapore, che si riscontrerà uguale alla depressione del mercurio dovuta alla sola presenza del vapore nella camera barometrica del tubo D (fig. 280).

426. Veramente Regnault ebbe a constatare con metodo perfezionato che la tensione è alquanto minore in seno ad un gas che nel vuoto, ma attribuì questa diversità ad un'azione perturbatrice delle pareti solide.

Fig. 287.

Ciononostante nelle applicazioni si può ritenere, come al solito, che la legge dei miscugli gasosi (253) valga anche in questo caso: e colla sua scorta si può benissimo calcolare, per esempio, il **peso di un litro di aria umida** alla pressione B, ove il vapore acqueo, saturo o no, abbia la tensione f. La forza elastica dell'aria secca, che fa parte del miscuglio, sarà $B - f$ e quindi peserà (385,3°):

$$p_1 = \frac{1^{gr},293}{1 + \alpha t} \, \frac{B - f}{760},$$

il vapore, la cui densità relativa all'aria è $\chi = 0,623$, peserà (185,4°):

$$[1] \qquad p_2 = \frac{1,293}{1+\alpha t} 0,623 \frac{f}{760}$$

ed il miscuglio:

$$[2] \qquad p' = p_1 + p_2 = \frac{1,293}{1+\alpha t} \frac{B - 0,377f}{760}.$$

427. Mettendo insieme due liquidi in uno spazio chiuso, il miscuglio de' loro vapori esercita una pressione uguale alla somma delle loro forze elastiche se i due liquidi non siano miscibili, come solfuro di carbonio ed acqua, acqua e benzina; minore quando sieno miscibili, come alcool ed etere.

Se l'acqua è rinchiusa in presenza di corpi avidi d'umidità, la tensione del suo vapore viene a diminuire: così l'acido solforico allungato coll'acqua dà dei vapori, che esercitano una pressione tanto minore quanto più ricco d'acido è il liquido, e parimenti si comportano le altre soluzioni acquose.

428. La vaporizzazione spontanea dei liquidi all'aria libera si chiama **evaporazione.** Essa avviene a tutte le temperature, ad essa è dovuto il vapor acqueo dell'atmosfera, è per essa che i corpi fradici si asciugano. Dalton l'ha studiata misurando il peso d'acqua P, che sfumava in un minuto, ed è giunto alla seguente formola:

$$[1] \qquad P = CS\,(F - f)\,\frac{760}{B}$$

cioè: la *velocità dell'evaporazione* è inversamente proporzionale alla pressione atmosferica B, è direttamente proporzionale alla superficie evaporante S, ed alla differenza fra la tensione massima (417) del vapore F e la tensione f che ha il vapore nell'aria sovrastante.

Quando adunque interessi di provocare un'evaporazione copiosa, come per estrarre il sale dall'acqua del mare o per asciugare i sigari nelle manifatture de' tabacchi, converrà aumentare la superficie evaporante, converrà operare ad alta temperatura, perchè colla temperatura aumenta (419) la tensione massima F del vapore, e converrà che l'aria sia secca il più possibile; e per mantenerla tale sarà d'uopo provvedere ad un'opportuna ventilazione.

Nell'aria secca e leggiermente mossa risulta dalle ricerche di Dalton che a 20° ed alla pressione normale si evaporano 9gr,6 d'acqua sopra 1^{m^2} in un minuto: e quindi, ponendo nella [1] $f = 0$, $B = 760$, $F = 174$ (Tabella del § 419), si ottiene $C = 0,55$; con vento moderato risulta $C = 0,71$; con vento forte $C = 0,86$. Per l'alcool e per l'etere vale lo stesso coefficiente numerico e la stessa formola, ove si faccia $f = 0$.

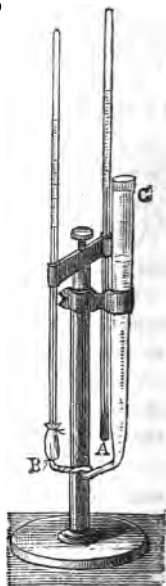
429. Abbiamo più volte ripetuto che nell'evaporazione sono vinte le forze di coesione, determinanti lo stato liquido, e quindi, ammettendo inalterata la temperatura, siamo venuti a supporre tacitamente che dall'esterno fosse somministrata l'energia necessaria a compiere quel lavoro. Infatti ciò accade il più delle volte, giacchè sono i corpi circostanti che la forniscono cedendo del proprio calore alla sostanza in via di vaporizzarsi.

Così il fresco, che si prova agitando il ventaglio, è dovuto all'accelerata evaporazione dell'acqua, ond'è sempre madida la cute: fenomeno questo mercè il quale la temperatura del corpo umano si mantiene costantemente sui 37° anche nei giorni di maggior temperie.

Nei paesi caldi si approfitta di tale fenomeno per rinfrescare l'acqua, conservandola in luoghi ventilati entro vasi d'argilla porosa (*alcarazzas*).

Per mostrare il fatto si ricorre a due termometri identici coi loro bulbi coperti di tela: danno entrambi la stessa indicazione, se sono asciutti; ma, se uno si bagna con acqua o, meglio, con etere e si provoca l'evaporazione sventolandoli entrambi, si vedrà scendere rapidamente il mercurio nel termometro bagnato.

Fig. 288.

430. Su quest'esperienza è fondato il **psicrometro** (fig. 288), che serve a determinare l'umidità dell'atmosfera, e consta di due termometri divisi in decimi

di grado, uno dei quali *B* è mantenuto bagnato dallo stoppino immerso nell'acqua del recipiente *C* e l'altro *A* è asciutto.

L'evaporazione sottrae calore al bulbo, ed i corpi vicini gliene forniscono, cosicchè la sua temperatura non potrà rimanere costante, se la perdita non uguaglia il guadagno. La perdita è proporzionale alla quantità d'acqua evaporata (428), il guadagno vedremo potersi ritenere proporzionale all'eccesso di temperatura $t - t'$ del termometro asciutto (ambiente) su quello bagnato. Indicando adunque con C' una costante, potremo scrivere l'equazione:

$$C(F - f)\,\frac{760}{B} = C'(t - t'),$$

dalla quale, ponendo $K = \frac{C'}{760C}$, si deduce la tensione f del vapore contenuto nell'atmosfera all'atto dell'osservazione:

$$[1] \qquad f = F - KB\,(t - t').$$

B è dato dal barometro, la tensione *F* del vapore saturo alla temperatura t' è registrata nelle tavole di Regnault (419), ed il coefficiente *K* dovrà essere determinato una volta per tutte, confrontando il psicrometro con un altro igrometro (432), ed avendo cura di fare le ulteriori osservazioni nelle condizioni medesime in cui è avvenuto tale confronto. Siccome il valore di *K* riesce minore quanto più l'aria è agitata (428), così si suole far ruotare davanti ai due bulbi un mulinello a palette.

431. Ma, nè colla semplice cognizione della tensione f, nè con quella del peso p_1 di vapore contenuto in 1^l d'aria, non possiamo formarci un criterio intorno alla maggiore o minore umidità dell'atmosfera; poichè il vapore vi potrà essere più o meno lontano dallo stato di saturazione a seconda della temperatura: e noi chiamiamo umido un ambiente ove, non che asciugarsi gli oggetti bagnati, il vapore venga facilmente a condensarsi. La tensione di $4^{mm},6$, che a 0° rende umidissimo un ambiente perchè è la massima possibile (419), lo lascierebbe secco a 30°, giacchè a questa temperatura la saturazione non è ancora completa con una tensione di $31^{mm},5$.

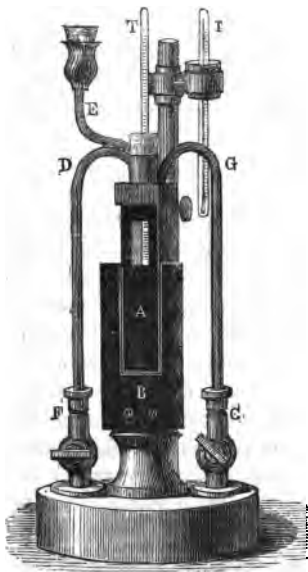
Lo **stato igrometrico** viene dunque misurato dal rapporto fra la tensione attuale f e la tensione massima, che corrisponde alla temperatura dominante, o per la [1] del § 426 dal rapporto fra il peso p_1 contenuto realmente in 1^1 e quello P_1 che sarebbe necessario per saturarlo: rapporto che si chiama anche *frazione di saturazione*, e, moltiplicato per 100, dà la cosiddetta **umidità relativa** dell'aria.

La quale si potrebbe calcolare colla formola [1]; se non che esistono negli Osservatorii meteorologici delle apposite tavole numeriche, che risparmiano i calcoli tediosi.

432. Gl' **igrometri a condensazione** hanno lo stesso scopo del psicrometro, sono più esatti, ma più incomodi. Si fondano sul fatto volgare, per cui si vela di rugiada nell'estate un bicchiere d'acqua fredda. Alla temperatura della stanza il vapore presente non è in quantità bastevole a saturarla; ma sarebbe più che sufficiente, se la temperatura fosse quella del bicchiere. Ora cogl'igrometri a condensazione si raffredda gradatamente un corpo a superficie speculare, e si nota la temperatura, alla quale comincia a velarsi, ossia quella, cui dovrebbe essere portato l'ambiente per venir saturato dal vapore che vi si trova. Determinata questa temperatura, si legge nelle tavole di Regnault (419) la tensione massima corrispondente; essa sarà la tensione attuale, e divisa per la tensione massima, che corrisponde alla temperatura dominante, darà lo stato igrometrico.

Fig. 289.

Uno dei migliori igrometri a condensazione è disegnato nella figura 289. Una cassetta prismatica ha la faccia ante-

riore *A* d'argento ben terso ed è posta in uno stesso piano, senza toccarla, con una lastra *B* parimenti speculare. Così pel contrasto si coglie con ogni maggior precisione il punto, in cui comincia a depositarsi la rugiada su di *A*, la quale viene raffreddata dalla vaporizzazione (429) dell'etere, che si trova nella cassetta ed entro cui si fa gorgogliare dell'aria congiungendo il cannello *FD* con un aspiratore (*A*, fig. 290); poichè bisogna sapere che questo cannello termina subito al coperchio della cassetta, mentre l'altro *CG* (fig. 289) lo attraversa e si prolunga fin presso al fondo. Si potrebbe anche applicare in *C* un soffietto e ad *F* un lungo tubo per portare lontano il vapor d'etere, che altrimenti turberebbe le condizioni dell'ambiente. L'imbuto *E* serve ad aggiungere l'etere, quando manca, il termometro *I* a dare la temperatura dominante, l'altro *T* a dar quella di *A*, alla quale comincia la condensazione del vapore.

Questo istrumento è molto esatto, e si può adoperare nella determinazione della costante del psicrometro (430).

433. Ma non è certamente minore l'esattezza che consente l'**igrometro chimico** (fig. 290). Esso consta di un aspiratore *A*, di cui sia ben nota la capacità *v*, e di quattro

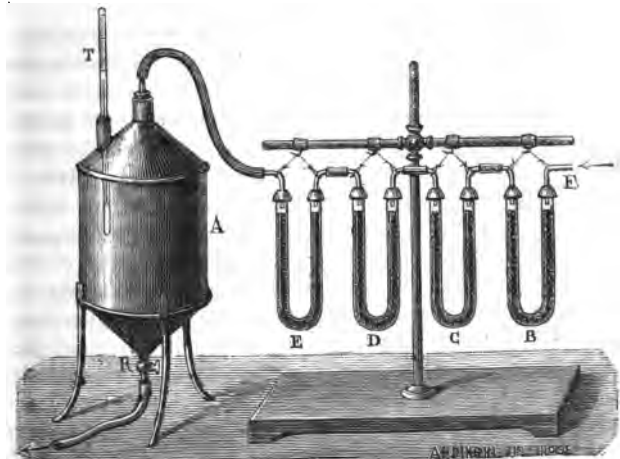



Fig. 290.

tubi essiccanti, cioè contenenti pomice inzuppata d'acido solforico. Facendo sgorgare da *R* l'acqua che riempie l'aspiratore, l'aria è chiamata ad entrare per *F* ed abbandona il vapore all'acido. L'aumento di peso dei primi tre tubi *B*, *C*, *D* è il peso q del vapore contenuto in v litri d'aria, e da esso si può dedurre la tensione f colla formola [1] del § 426, sostituendovi $p_2 = q : v$. Il quarto tubo *E* ha il solo ufficio di trattenere l'umidità proveniente dall'aspiratore.

434. Non possiamo passare sotto silenzio gl'**igrometri ad assorbimento**, fondati sui cambiamenti di volume, cui vanno soggette quasi tutte le sostanze organizzate, come legni, osso di balena, minugie, quando assorbono l'umidità.

L'**igrometro di Saussure** è rappresentato dalla figura 291, e consta di un capello *C*, che dopo essere stato privato della sua naturale untuosità in un bagno d'etere etilico, fu fissato per l'estremo superiore in *B*, fu avvolto sulla gola di una piccola puleggia *A*, essendo teso debolmente dal pesetto *P* attaccato all'altro estremo.

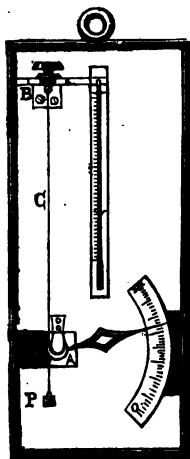



Fig. 291.

Nell'aria umida il capello s'allunga e fa alzare la lancetta davanti ad un arco, che si gradua dividendo in 100 parti l'intervallo fra le due posizioni ove si ferma la lancetta dopo una lunga dimora in un recipiente con calce viva e poi in un altro recipiente colle pareti bagnate. Il primo punto corrisponde adunque ad una certa siccità, il secondo al massimo d'umidità; ma è ovvio che i numeri intermedi non rappresentano l'umidità relativa.

Furono costruite delle tavole di confronto con un altro igrometro; ma poi si è trovato che le indicazioni variano un poco colla temperatura, variano colla qualità del capello, e, quel che è di peggio, per uno stesso capello variano col tempo. Dunque bisogna rassegnarsi ad adoperare questo apparecchio così comodo come semplice **igroscopio**.

435. Se si somministra continuamente del calore ad un liquido, la temperatura sale, aumenta la tensione massima del vapore e l'evaporazione si accelera (428), fino a che incomincia l' **ebollizione.**

Allora il vapore prende origine anche nell'interno del liquido: il calore comunicato si trasforma totalmente in energia potenziale, eseguendo il lavoro della vaporizzazione (429). La temperatura rimane dunque stazionaria: e prende il nome di **punto d'ebollizione**, quando il liquido bollente sia soggetto alla pressione atmosferica normale, cioè di 760^{mm} di mercurio.

Liquidi	Punti d'ebollizione	Osservatori
Protossido d' azoto	— 92°	Pictet
Anidride carbonica	— 80	Id.
Ammoniaca secca	— 38,5	Regnault
Cloro	— 33,6	Id.
Cianogeno	— 18	
Anidride solforosa.	— 10,08	Regnault
Etere etilico	+ 34,87	Id.
Anidride solforica.	46	Schultz-Sellack
Solfuro di carbonio	46,2	Regnault
Acetone	56,3	Id.
Bromo	58	Andrews
Cloroformio	60,16	Regnault
Alcool assoluto	78,4	Kopp
Benzina.	80,36	Regnault
Acqua	100,0	
Acido acetico.	117,3	Kopp
Essenza di trementina (acqua ragia)	159,15	Regnault
Acido solforico triidrato	178,72	Hämmerle
» » biidrato	228,10	Id.
» » monoidrato . . .	317,35	Id.
Fosforo	290	Mitscherlich
Mercurio	358,5	Regnault
Zolfo	448,4	Id.
Zinco.	1039	Deville

436. Può accadere un fenomeno analogo a quello della soprafusione (358): il liquido può essere portato ad una tem-

peratura superiore al punto di ebollizione, senza che si metta a bollire, ed allora dicesi **soprariscaldato.** Anzi, affinchè una bolla di vapore si formi in un punto, è necessaria la presenza di un gas in seno al liquido: ed è questa la ragione per la quale le bolle si staccano sempre dalle pareti, o dai punti di contatto coi solidi sommersi in grazia dell'atmosfera (260) onde questi sono provvisti.

Infatti si lavi un palloncino di vetro prima coll'etere e l'alcool e poi coll'acido solforico caldo, si sottoponga al medesimo trattamento un termometro, e si sciacqui tutto ripetutamente. Indi, riempito per metà il palloncino con acqua e tuffatovi il termometro, si esponga alla fiamma per iscacciare con una prima bollitura l'aria disciolta (262). Ed in seguito si potrà portare la temperatura fin oltre ai 100° senza che l'acqua bolla.

Se allora vi si getta o un pezzetto di carbone o un filo di platino, l'ebollizione è immediata ed il termometro scende fino sul 100. Il platino arroventato da poco, o il carbone spento nell'acqua, sarebbero inefficaci, perchè spogliati dal gas che comunemente vi aderisce.

Ma per togliere ogni dubbio, si faccia soprariscaldare l'acqua contenuta nel tubo della figura 292, mentre vi è im-

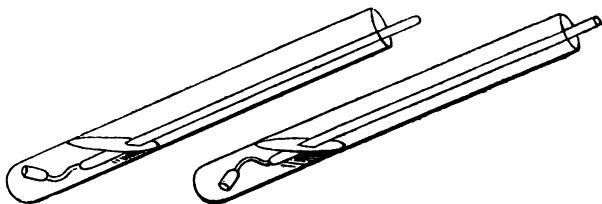



Fig. 292. Fig. 293.

mersa la campanetta di vetro rivolta all'insù, poi si attinga con essa un poco di aria e si capovolga, come nella fig. 293: e si vedranno tosto partire di lì grosse bolle di vapore. Ogni nuova bolla trascina con sè una piccolissima porzione d'aria, ma ne rimane sempre abbastanza per determinare l'ebollizione regolare anche durante ventiquattr'ore: e di tanto si

può protrarre l'esperienza, giacchè il vapore si condensa al contatto colla parete fredda e quindi non viene a mancare il liquido. Questa semplice disposizione si potrebbe utilizzare per render regolare l'ebollizione dei liquidi vischiosi, che talora è così tumultuaria da mettere a repentaglio il recipiente di vetro.

437. Conchiudiamo dunque che l'ebollizione è una evaporazione alla superficie delle bollicine gasose, che si trovano in seno al liquido; ma, affinchè possa il vapore rimanere allo stato aeriforme ed ingrossare quelle bollicine per venire alla superficie del liquido, è necessario che abbia una tensione alquanto superiore alla pressione cui è soggetto dall'esterno, e quindi che sia portato alla temperatura corrispondente. Ogni bolla di vapore trascina seco un pochino di gas, cosicchè alla lunga l'ebollizione va rendendosi più difficile.

438. D'altro canto un dato liquido bollirà a temperatura più bassa o più alta di quella segnata nella tabella precedente (435), secondo che sia sottomesso ad una pressione minore o maggiore della pressione atmosferica normale. In conferma di ciò si faccia bollire dell'acqua in un pallone *B* (fig. 294), aperto affinchè il vapore ne scacci l'aria; poi si tappi, si levi dal fuoco e si capovolga in una bacinella *V*. La tensione del vapore sovrastante impedisce che si sollevino delle bolle dal liquido; ma, se si raffredda il fondo del pallone, la tensione diventa minore (419) e l'ebollizione riprende. Così pure si può far bollire del-

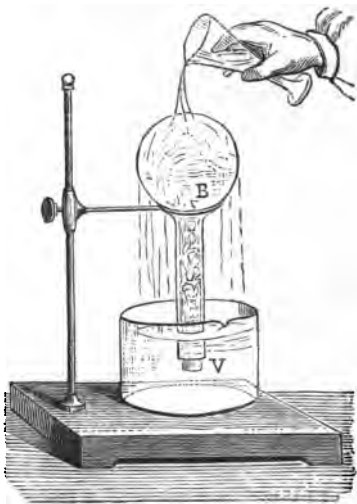



Fig. 294.

l'acqua alle temperature ordinarie, mettendone un bicchiere sotto la campana pneumatica e rarefacendo l'aria.

Inalzandosi sul livello del mare, l'acqua bolle a temperature sempre più basse: per esempio sul Monte Bianco, a 4775^m, basta portarla a 84°, in maniera che le decozioni, come quelle di caffè e di the, riescono meno bene sulle alte montagne che nelle pianure.

439. All'incontro se si mette al fuoco un liquido in un recipiente chiuso, la pressione esercitata dal suo vapore sulla sua superficie impedirà che bolla, ed esso potrà scaldarsi fino alla temperatura critica (410) senza che cambi di stato, o piuttosto fino a che la tensione del vapore non vinca la resistenza delle pareti, facendo scoppiare il vaso. La **pentola di Papin** *D* (fig. 295), munita della *valvola di sicurezza V*, ne è un'applicazione, e serve a digerire nell'acqua delle sostanze che non verrebbero disaggregate a temperature inferiori ai 100°.

V
I
D

Fig. 295.

440. Coll'apparecchio della figura 296 si può verificare come la temperatura del vapore, che si sprigiona da un liquido bollente, sia precisamente quella, cui corrisponde una tensione massima uguale alla pressione esercitata sulla superficie del liquido.

Il palloncino *K*, provvisto di termometro *T*, comunica colla bottiglia di Woolf *I* mediante il cannello *R*, circondato da canna refrigerante, in grazia della quale il vapore viene condensato e ritorna nel palloncino. Ad uno dei colli della bottiglia è adattato o un tubo *M*, che pesca nel mercurio, o un manometro vero e proprio, secondo che si tratta

di esercitare per *L* una pressione minore o maggiore dell' atmosferica mediante una tromba di Gay-Lussac (238).

Il termometro *T* rimane stazionario finchè l' indicazione del manometro *M* non cambia, ed i due strumenti danno contemporaneamente i numeri che sono scritti di fronte

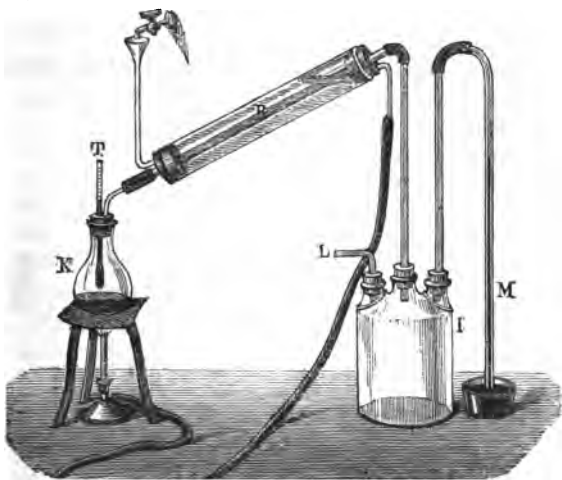



Fig. 296.

nelle tabelle di Regnault (419). Questa verificazione ha valore fino ai 100°; ma al di là sarebbe illusoria, perchè la parte di quelle tabelle, che si riferisce a temperature più elevate, fu appunto composta da Regnault dietro esperienze simili a questa, fondata sulla legge che la tensione massima corrispondente alla temperatura d' ebollizione è uguale alla pressione esercitata sul liquido.

441. Ed ha la stessa origine la seguente tabella, alla quale si ricorre per graduare i termometri (10), allorchè la pressione atmosferica non sia precisamente di 760^{mm}.

Colla sua scorta, e determinando con un termometro diviso in decimi di grado (**termometro ipsometrico**)

la temperatura a cui bolle l'acqua, si potrebbe anche ricavare la pressione atmosferica e da essa l'altitudine di una montagna (228).

Tensioni massime del vapor acqueo alla latitudine di Parigi
(secondo REGNAULT).

Temp.	Tensione	Temp.	Tensione	Temp.	Tensione	Temp.	Tensione
85°,0	433,04	95°,0	633,78	97°,1	684,52	99°,1	735,85
85, 5	441,62	2	638,47	3	687,02	2	738,50
86, 0	450,34	3	640,83	3	689,53	3	741,16
86, 5	459,21	4	643,19	4	692,04	4	743,83
87, 0	468,22	5	645,57	5	694,56	5	746,50
87, 5	477,38	6	647,95	6	697,08	6	749,18
88, 0	486,69	7	650,34	7	699,61	7	751,87
88, 5	496,15	8	652,73	8	702,15	8	754,57
89, 0	505,76	9	655,13	9	704,70	9	757,28
89, 5	515,53	96,0	657,54	98,0	707,26	100,0	760,00
90, 0	525,45	1	659,95	1	709,82	1	762,73
90, 5	535,53	2	662,37	2	712,39	2	765,46
91, 0	545,78	3	664,80	4	714,97	3	768,20
91, 5	556,19	4	667,24	4	717,56	4	771,95
92, 0	566,76	5	669,69	5	720,15	5	773,73
92, 5	577,50	6	672,14	6	722,75	6	776,48
93, 0	588,41	7	674,60	7	725,35	7	779,26
93, 5	599,49	8	677,07	8	727,96	8	782,04
94, 0	610,74	9	679,55	9	730,58	9	784,83
94, 5	622,17	97,0	682,03	99,0	733,21	101,0	787,63

Abbiamo già notato (427) che, se l'acqua tiene disciolti dei sali, il suo vapore ha tensione minore che quando è pura, ed in armonia con ciò il punto d'ebollizione delle soluzioni saline è più elevato di 100°. Ma il vapore, che svolgono bollendo, ha la medesima temperatura di quello che si svolgerebbe dall'acqua. Ciò si spiega ammettendo che il bulbo del termometro si copra di goccioline d'acqua stillata, la quale ivi si vaporizza colla sua temperatura normale di ebollizione. E questo è il motivo per cui si deve ba-

dare che il termometro non tocchi l'acqua della caldaia (10) allorchè si sta determinandone il punto fisso superiore.

442. Un cucchiaio d'argento, con entro acqua, non si arroventa: ed anzi si può tenere in mano quando sia esposto alla fiamma, perchè il calore svolto dalla combustione si comunica al liquido e va impiegato a vaporizzarlo senz'aumentarne troppo la temperatura; ma, se prima si è spalmato il cucchiaio in modo che non venga bagnato dall'acqua, e questa vi assuma una superficie (197) convessa, come farebbe il mercurio, allora il manico si scalda tanto che non si può più tenere fra le dita, perchè la trasmissione del calore al liquido è resa più difficile.

E, se in un piattino metallico rovente si versa dell'acqua, essa non bolle; ma si raccoglie in goccie che vagano qua e là impiccolendosi a poco a poco, e conservando nel loro interno una temperatura inferiore al punto di ebollizione. È questo il **fenomeno di Leidenfrost**, chiamato anche **calefazione**. A quella temperatura il metallo non viene più bagnato dal liquido, il quale, avendo un contatto meno intimo col solido, non si mette con lui in equilibrio di temperatura; ma si evapora alla superficie inferiore, ed il vapore svolto tiene librata la goccia e, sprigionandosi, la fa muovere.

Allontanato dal fuoco il piattino, esso si raffredda ben presto fino al punto da venir bagnato: e l'ebollizione è pronta a stabilirsi crepitando. Una palla di rame, prima arroventata e poi immersa nell'acqua bollente, rimane per un poco circondata da uno strato di vapore, talchè il suo calore non passa al liquido per conduzione, ma soltanto per irraggiamento e per trasporto; in seguito si bagna e, stridendo, dà luogo ad una vaporizzazione copiosissima.

443. Questo fenomeno, spiega molte esplosioni di caldaie, le quali, essendosi arroventate per difetto d'acqua e venendo poi alimentate di nuovo, producono di repente tanto vapore che non trova sfogo dalla valvola di sicurezza. La qual cosa si può imitare arroventando un palloncino di rame, introducendovi cautamente un poco d'acqua e tappandolo con un sughero: tosto che comincia il crepitio, il

sughero è scagliato con impeto. — Altre volte le esplosioni delle caldaie sono dovute al contegno dei liquidi deaerati, i quali si possono soprariscaldare (436), e poi passano in un tratto allo stato aeriforme, avendo disponibili in sè le calorie necessarie a produrre siffatto lavoro.

La calefazione è comune a tutti i liquidi, e pei più volatili basta che il piattino sia meno caldo. Così per l'anidride solforosa liquida basta un crogiuolo di platino immerso nell'acqua bollente: e l'etere forma una goccia di Leidenfrost anche direttamente sulla superficie dell'acqua calda. Nell'aria rarefatta, essendo più copiosa l'evaporazione (428), il piattino può scendere ad una temperatura più bassa prima che cessi il fenomeno.

Se i fonditori immergono per un momento la mano umida nella ghisa o nel bronzo fuso senza danno, ciò è dovuto certamente alla calefazione.

444. L'ebollizione dei miscugli di più liquidi ha talora molta analogia colla solidificazione delle soluzioni (373). Come le soluzioni deboli abbandonano raffreddandosi del ghiaccio fino alla formazione del crioidrato, così l'acido solforico diluito abbandona col riscaldamento dell'acqua sotto forma di vapore, finchè sia raggiunta una certa concentrazione per la quale si vaporizzano acqua ed acido in rapporto costante. Come dalle soluzioni concentrate si separa da prima il sale, così l'acido solforico ricchissimo (di Nordhausen) s'impoverisce fino a costituire un miscuglio, che poi non varia (98 per 100).

Ma nel caso dell'acquavite (alcool acquoso), comunque diluita, si vaporizza prima un miscuglio ricco di alcool e poi via via più povero, e in fine rimane indietro l'acqua sola. Così si è constatato che per separare dal vino tutto il suo spirito basta **distillare** un terzo del liquido: e con questo mezzo si può saggiare la ricchezza alcoolica de' vini, al che non servirebbe l'alcoolometro (189); perchè, se lo spirito ne scema la densità, i tartrati e le altre sostanze disciolte l'aumentano.

Il *lambicco*, rappresentato dalla figura 297, è molto comodo in questa ricerca. Si versano nel palloncino *P* tre

volumi di vino misurati nel recipiente *R*, si stabilisce la comunicazione col serpentino *S*, si accende la lampada, e si sospende la distillazione quando si sia raccolto in *R* un volume solo del liquido. Allora si riempie fino al segno 3 con acqua pura, e si ricorre all'alcoolometro, che darà il quanto per cento in volume di alcool conteneva il vino saggiato.

445. Affinchè il vapore si condensi è necessario circondare il serpentino con acqua, la quale, ricevendo le calorie di vaporizzazione (429), si riscalda. Ed è tempo oramai che precisiamo le nostre idee su questo particolare.

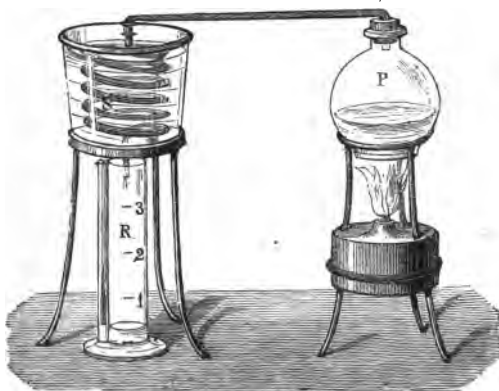



Fig. 297.

Il volume di 1^{kg} d'acqua a 100°, che alla pressione normale si trasformi in vapore saturo, diventa più che 1000 volte maggiore e però, vincendo la pressione atmosferica, richiede un lavoro esterno (394) ragguardevole. Vi si aggiunga poi il lavoro interno per vincere le forze di coesione, ed il numero di calorie equivalenti alla loro somma misurerà il **calore di vaporizzazione** dell'acqua a 100°. Tutto questo calore sarà ceduto dal vapore saturo ad un calorimetro, ove esso sia guidato a condensarsi, e con tal mezzo potrà venir determinato.

A tal uopo serve molto bene la disposizione ideata da Berthelot (fig. 298). Al fondo del recipiente di vetro *K* è saldata la canna *I* che l'attraversa, attraversa il coperchio *MN* di cartone e di legno del calorimetro (confronta con la fig. 239) e si adatta in *O* al serpentino *S* comunicante col

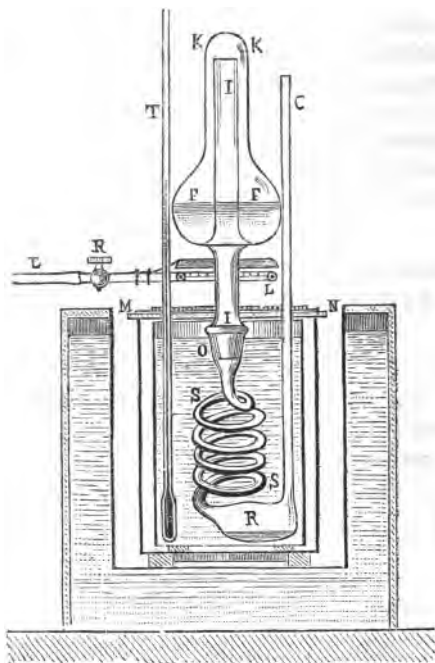



Fig. 298.

serbatoio *R* e colla canna *C*. Una lampada anullare *L* serve a produrre l'ebollizione: il vapore scende nel serpentino, cede le calorie di vaporizzazione al calorimetro, ridiventa liquido e si raccoglie in *R*, in quantità tale, che si determina pesando il recipiente *K* prima e dopo la distillazione.

Sia *p* la differenza delle due pesate, sia *t* il punto di

ebollizione del liquido, e sieno t_0 e t_1 le temperature iniziale e finale del calorimetro, il cui equivalente in acqua (296) sia Q: e potremo scrivere:

$$\gamma p + cp(t - t_1) = Q(t_1 - t_0),$$

ove abbiamo indicato con γ il calore di vaporizzazione e con c il calore specifico medio del liquido (295) fra t e t_1.

Ma non si dimentichi che in questa deduzione non abbiamo tenuto conto delle necessarie correzioni.

446. Aggiungendo a γ le **calorie di riscaldamento** ct, necessarie a portare il liquido da 0° alla temperatura di ebollizione t, si ottiene il cosiddetto **calore totale** di produzione del vapore, che sarà:

$$q = \gamma + ct.$$

Regnault con altro apparecchio, ma con metodo poco diverso, è giunto per l'acqua alla seguente espressione empirica:

$$[1] \qquad q = 606{,}5 + 0{,}305t,$$

che dà il numero di calorie necessarie a trasformare in vapore saturo a t^0 1^{kg} d'acqua presa a 0°.

Rammentando (307) che è:

$$c = 1 + 0{,}000\,02t + 0{,}000\,000\,3t^2,$$

le calorie di vaporizzazione sono:

$$\gamma = q - ct = 606{,}5 - 0{,}695t - 0{,}000\,02t^2 - 0{,}000\,000\,3t^3$$

e per $t = 100°$:

$$\gamma = 536{,}5.$$

Dunque per il semplice cambiamento di stato dell'acqua a 100° si richiede più calore che non per riscaldarne di 100° una massa quintupla.

Questa grande quantità di calore si utilizza in molte operazioni, in cui si debbano scaldare dei corpi posti a distanza dal focolare; e così pure nei **caloriferi a vapore**, i quali si compongono della caldaia, dei tubi di distribuzione, che conducono il vapore nelle stufe condensanti, e dei tubi, che da queste riconducono l'acqua in caldaia.

447. La vaporizzazione può raffreddare il liquido sot-

tostante fino al punto di solidificazione non solo, ma gli può anche togliere le calorie di liquidità (366) in guisa da ridurlo solido. Infatti si arriva a congelare una grossa goccia d'acqua in una cassulina *A* (fig. 299) di metallo, o meglio di sughero internamente affumicato, disponendola sotto la campana della macchina pneumatica insieme ad una vaschetta *V* con acido solforico, che assorbe il vapore e però accelera l'ebollizione.

Fig. 299.

Quest' esperienza si ripete ora in grande colla macchina di Carré (fig. 300), che serve alla **produzione artificiale del ghiaccio.** Essa non è altro che una tromba aspirante *P*, messa in azione dal manubrio *M*,

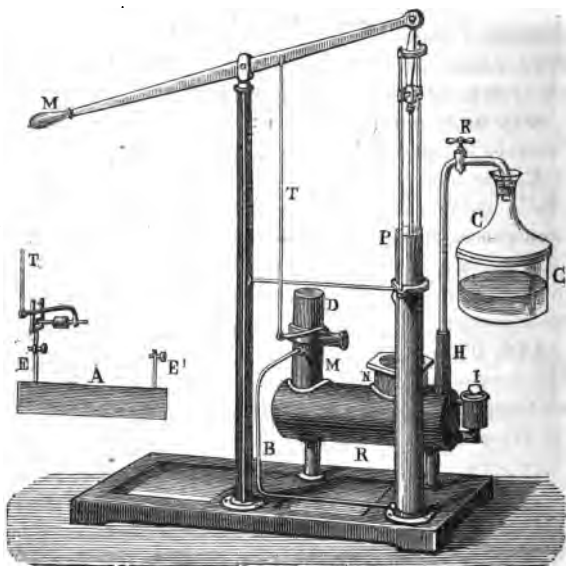



Fig. 300.

la quale pel cannello *B*, il recipiente *R* dell' acido solforico, e l'altro cannello *H* estrae l'aria dalla bottiglia *C* adattata con un tappo di gomma. La bottiglia può essere tagliata trasversalmente e tenuta insieme fondendovi della cera gialla. Lo stesso mezzo serve altresì ad adattare la grossa lastra di vetro *N* al recipiente *R*, che è foderato internamente di piombo ed ha un agitatore *A* messo in moto dal tirante *T*. In meno di dieci minuti si congela tutta l'acqua della bottiglia.

448. Mediante questo stesso processo arrivano a solidificarsi perfino l'ossigeno e l'idrogeno, come vedremo fra breve. Ma prima richiamiamo alla mente ciò che abbiamo imparato (411) a proposito delle esperienze di Andrews sull' anidride carbonica.

Per **liquefare un aeriforme** è mestieri farlo passare allo stato di vapore saturo, ciò che si consegue di certo qualora si possa abbassarne sufficientemente la temperatura. Così si condensano l' anidride solforosa, il cianogeno, l'ammoniaca, facendoli passare prima per dei tubi essiccanti, poi in un tubo ad U caudato (fig. 301), unito con un'ampollina e circondato da un miscuglio frigorifero. E, ricorrendo al raffreddamento prodotto dalla vaporizzazione dell'ammoniaca, fu liquefatta ed anzi solidificata in cristalli cubici perfino l'anidride carbonica sotto la pressione atmosferica.

Fig. 301.

449. D'altro canto gli aeriformi si riducono saturi anche colla semplice compressione, purchè si trovino al di sopra della loro temperatura critica (410). In un forte tubo di vetro ad angolo ottuso (fig. 302) s'introducono le sostanze atte a svolgere l'aeriforme (cianuro di mercurio pel cianogeno, bisolfuro d'idrogeno H_2S_2 per

B A

Fig. 302.

l'idrogeno solforato, clururo di mercurio che abbia assorbito ammoniaca, carbone con cloro, ec.), poi si chiude. Il ramo *A*, che contiene la sostanza, si riscalda a bagno-maria: e nell'altro *B* viene a raccogliersi l'aeriforme condensato, purchè gli si sottraggano le calorie di vaporizzazione circondandolo di ghiaccio.

450. Ma è chiaro che per gli aeriformi meno coercibili sarà necessario ricorrere al raffreddamento, ed opportuno accoppiarvi la compressione, perchè la temperatura di saturazione (417) corrispondente ad un'atmosfera potrebb'essere più bassa di quelle che noi sappiamo realizzare.

L'anidride carbonica e il protossido d'azoto si condensano benissimo nell'apparecchio rappresentato in sezione dalla figura 303. Esso consiste in un robusto recipiente di ferro battuto *R*, chiuso di sopra da una vite *V* a punta conica, e munito in basso d'una valvola, che si apre verso l'interno. Sotto alla valvola è invitata una canna di ferro con istantuffo e cannello laterale *A*, che si fa comunicare, mediante tubi disseccanti, col gasometro. In *M* si pone un miscuglio frigorifero, in *N* si fa circolare l'acqua per impedire il riscaldamento della tromba.

Con 3000 colpi di stantuffo si costipano nel recipiente 300gr d'anidride carbonica. Se allora s'invita con *C* un forte tubo di vetro a ghiera di ferro, se si capovolge il recipiente *R* e si rallenta la vite *V* si può vedere il liquido ottenuto. Invece l'anidride, che da *C* zampilli liberamente nell'atmosfera, si evapora con tanta rapidità da solidificarsi in fiocchi simili a quelli di neve. Per raccoglierli basta impegnare il tubetto *C* in una borsa di flanella.

Sciogliendoli nell'etere, si ottiene

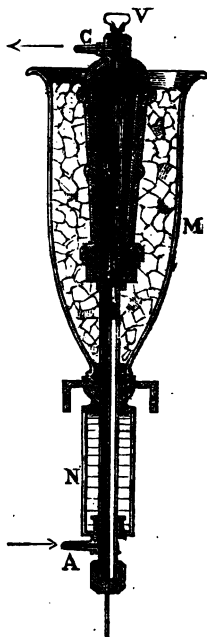



Fig 303.

un miscuglio frigorifero efficacissimo, che può produrre una temperatura di — 90° e che, versato sopra uno strato di mercurio alto un dito, lo solidifica. Se prima era immerso nel mercurio un filo di ferro, questo può servire ad estrarre il blocco metallico dal bicchiere per martellarlo sopra un' incudine fredda, o per immergerlo nell'acqua e vedere così che si liquefà producendo del ghiaccio.

Il protossido d' azoto liquefatto nel medesimo apparecchio, può mescersi in un bicchierino ove si conserva liquido per qualche tempo con una temperatura di — 105°, alla quale l'alcool perde la propria scorrevolezza. Sotto l'azione di una buona macchina pneumatica il protossido d'azoto liquido scende a — 140°, che è l' infima temperatura finora raggiunta.

451. Erano sei i gas che avevano resistito a questi tentativi di condensazione, cioè l'idrogeno, l' ossigeno, l'azoto, l'idrogeno protocarbonato ed il biossido d'azoto: avevano resistito perfino ad una pressione di circa 3000 atmosfere (Natterer) senza passare allo stato liquido; e ciò perchè si operava al disopra della temperatura critica. Ma, dopo che Andrews ebbe posto in chiaro la necessità di accoppiare alla compressione il raffreddamento, Cailletet con un apparecchio simile al suo (fig. 278), constatò che ad 8° il biossido d'azoto resiste a 270 atmosfere, ma si condensa con sole 100 atmosfere a — 11°: constatò inoltre che, se lasciava espandere il gas quand'era ad 8°, il lavoro esterno veniva eseguito a spese della energia molecolare e ne risultava un raffreddamento atto a trasformare il gas in nebbia, cioè a liquefarlo. Facendo tesoro di questa osservazione, e circondando la canna di vetro con miscugli frigoriferi, Cailletet potè far vedere la nebbia di tutti i gas ritenuti incoercibili.

Ma Pictet quasi contemporaneamente operava molto più in grande ed otteneva dei getti liquidi di ossigeno, d'aria, d'idrogeno.

Per produrre una bassa temperatura egli cominciava dal raffreddare l' anidride carbonica mediante la vaporizzazione dell'anidride solforosa, poi faceva vaporizzare la prima in uno spazio, ov'era fortemente compresso il gas da cimentare.

L'anidride solforosa liquida si trovava in *N* (fig. 304 e 305) fra due canne e nel serbatoio *C*, percorso internamente da un sistema di tubi *GG'*, ove circolava acqua fredda. La pompa *P*, aspirandola pel tubo *X*, la faceva vaporizzare in *N* e l'injettava nella pompa *P'*, la quale per *Y* la comprimeva entro il serbatoio *C*. Una terza pompa *O* aspirava pel tubo *Q* e per la chiavetta a tre vie *K* l'anidride carbonica contenuta nel gasometro, la spingeva nella quarta pompa *O*, che per *R* la comprimeva nel serbatoio *S* circondato dall'anidride solforosa in via di vaporizzazione: e così si continuava finchè il gasometro non fosse esaurito. Allora, girando la chiave *K*, si escludeva il gasometro dal circuito; il manometro *M* indicava una tensione di 4 a 7 atmosfere, e la circolazione dell'anidride carbonica proseguiva da *S* per *T* in *U*, dove passava allo stato aeriforme, venendo richiamata per *V* e *Q* dalla pompa *O*.

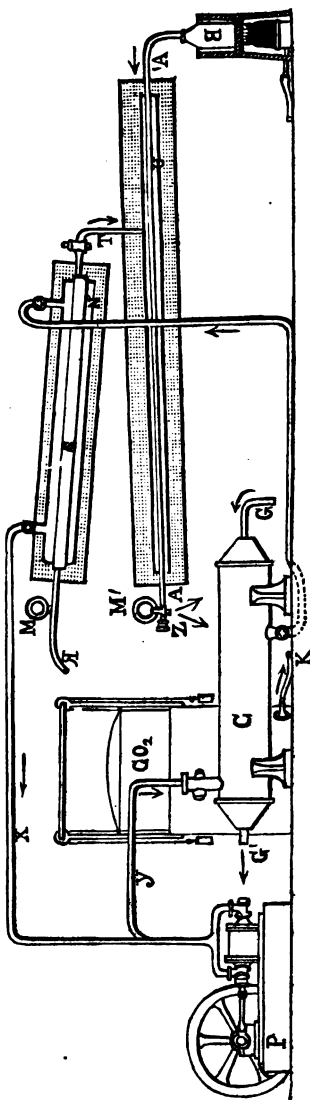



Fig. 304.

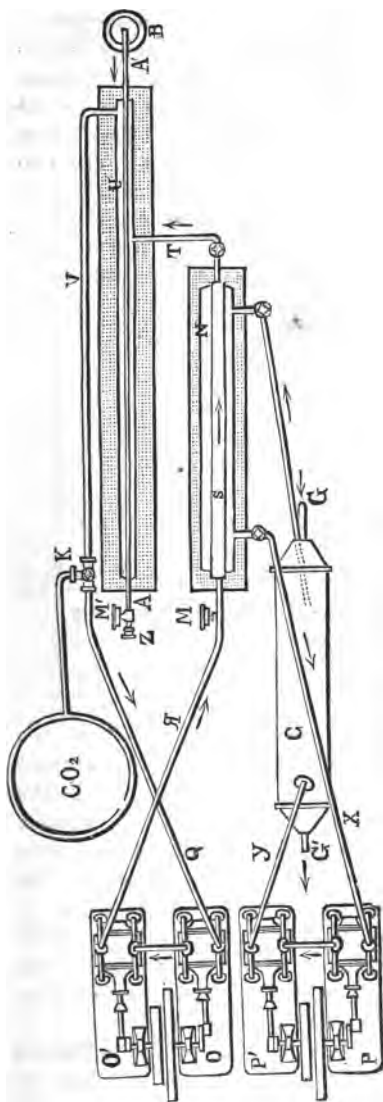



Fig. 305.

L'ossigeno puro e secco era generato scaldando del clorato potassico entro una storta di ferro resistentissima *B*, che aveva per collo un lungo tubo *A'A* raffreddato fino a —130° dall'anidride carbonica, che si vaporizzava. Questo tubo era provvisto di manometro *M'*, che accusava una pressione di 525 atmosfere, e finiva con una chiave a vite *Z*. Aprendola, erompeva un getto di ossigeno lungo 10° grosso 2° coll'aspetto di un pennacchio bianco soffuso da un'aureola turchiniccia. La bianchezza del getto ed altre sue proprietà ottiche rivelavano che era liquido e conteneva delle particelle solide.

Sottoponendo al medesimo trattamento l'idrogeno preparato col riscaldare nella storta *B* un miscuglio di formiato e d'idrato potassico, e con ciò riducendolo alla pressione di 650 atmosfere ed alla temperatura di —140°, perchè all'anidride carbonica aveva sostituito il protossido d'azoto, Pictet ottenne un getto opaco, grigio d'acciaio, che toccando il suolo produceva un rumore come di pallini di piombo. Dopo aver chiusa la chiave *Z*, la pressione era scesa a 215 atmosfere; ma poi riprese a salire fino a 370, indicando che l'idrogeno residuo s'era solidificato. Ed infatti, riaprendo la chiave, l'efflusso era intermittente.

—

CAPITOLO XXI.

Cenno sulle macchine a vapore e sulla Termodinamica.

452. Una macchina a vapore si compone della caldaia o generatore del vapore, del cilindro entro il quale il vapore preme sullo stantuffo, dell'apparecchio di distribuzione che governa il passaggio del vapore dalla caldaia al cilindro, degli organi meccanici che servono a trasformare il moto rettilineo alternativo in moto circolare continuo, ed infine degli organi regolatori del moto.

453. Le **caldaie** si fanno di bandone di ferro riunito con bullettoni. Ve ne sono di varie forme: orizzontali e verticali, cilindriche terminate da callotte sferiche, cilindriche con bollitori, a focolare interno, tubulari, ec.

La figura 306 rappresenta in sezione longitudinale e trasversale una caldaia con due bollitori *B*,*B*.

A è il tubo d'alimentazione, pel quale l'acqua è spinta in caldaia da una tromba, *O* è il tubo che guida il vapore al cilindro, *V* la valvola di sicurezza, *M* il manometro (237). Sul davanti, sopra a *B* si vede un forte tubo di vetro che comunica in cima col vapore, in fondo coll'acqua della caldaia: è l'*indicatore di livello*, il quale va osservato affinchè l'acqua bagni sempre tutta la *superficie di scaldamento*, ossia la parete della caldaia in contatto colla fiamma (443).

Nella figura si vede bene il ceneraio, la grata, il focolare *F* colla sua porta. Le fiamme e i prodotti della combu-

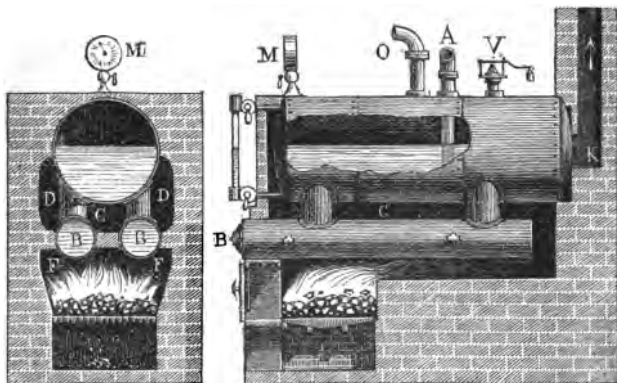



Fig. 306.

stione lambiscono prima il fondo dei bollitori *B, B*, tornano indietro pei canali laterali *D, D* e si ripiegano per *C* verso il camino *K*, così che ne venga utilizzato bene il calore.

454. Vi sono **macchine fisse, locomobili e locomotive**; macchine **a condensazione** o **senza condensazione**, secondo che il vapore all'uscita dal cilindro è guidato in uno spazio chiuso (il condensatore o refrigerante) mantenuto freddo e vuoto d'aria, oppure è versato direttamente nell'atmosfera.

Vi sono macchine **a bassa pressione** se la tensione del vapore in caldaia non supera le 2 atmosfere ed allora devono avere il condensatore, **ad alta pressione** se non

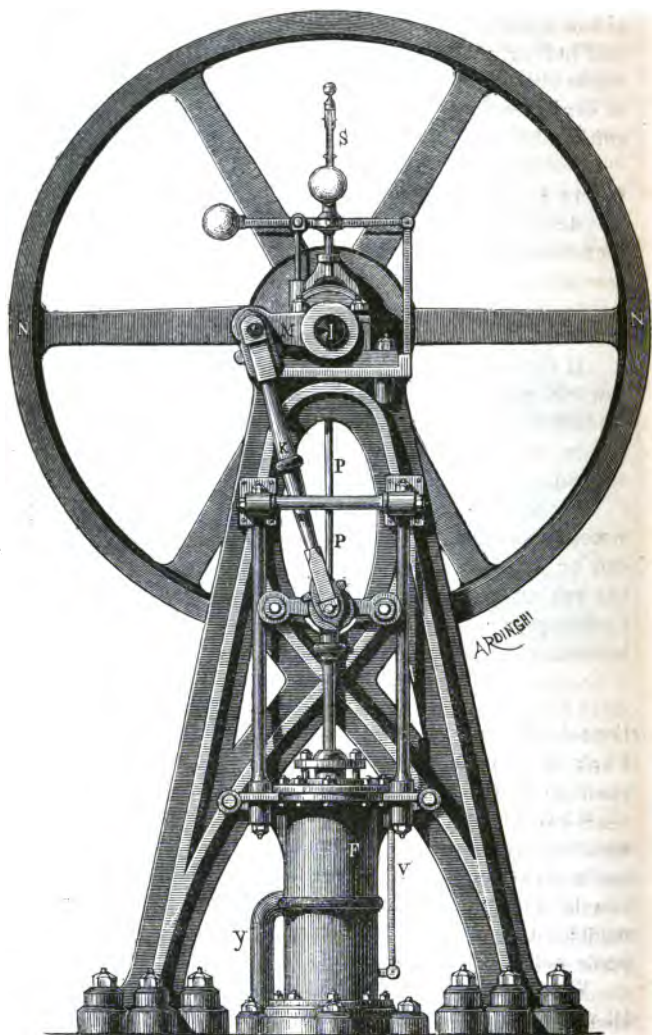



Fig. 307.

è superiore a 4 atmosfere come nelle locomotive, ed **a pressione media** le altre che sono le più comunemente usate nell'industria; macchine **senza** o **con espansione**, secondo che il vapore mentre agisce sullo stantuffo è sempre in comunicazione colla caldaia, oppure si lascia distendere chiudendolo nel cilindro.

Noi sceglieremo una delle macchine più semplici, per vedere di acquistarne un'idea chiara.

455. La macchina propriamente detta, che è ad alta pressione e senza condensazione, si vede rappresentata di prospetto nella figura 307. *F* è il *cilindro*, disposto verticalmente, entro cui scorre lo stantuffo che sale e scende, come vedremo, per effetto della forza elastica del vapore.

Il coperchio del cilindro è munito della *scatola a stoppa*, entro la quale scorre a tenuta d'aria l'*asta dello stantuffo* guidata da un pezzo trasversale portante di qua e di là due rotelle, che abbracciano colle loro gole le due colonnine verticali.

Per trasformare il moto rettilineo di va e vieni in moto circolare continuo l'asta dello stantuffo è articolata in cima con un braccio *K*, (chiamato *bielle* dai Francesi), il quale alla sua volta si articola colla *manovella M*, che fa girare l'*albero principale I* della macchina. Dall'albero viene poi trasmesso il moto, mediante cigne od altri congegni, secondo il bisogno. Con tale sistema di trasmissione e di trasformazione del moto il braccio della potenza (50) è nullo quando la manovella si trova in alto o in basso sul prolungamento dell'asta dello stantuffo. Queste due posizioni si chiamano i *punti morti* della macchina, ed è chiaro che non possono venir superati a meno che tutto il sistema non abbia una forza viva sufficiente, come accade pel pendolo quando passa per la propria posizione di riposo. Oltre a ciò il momento di rotazione varia insieme colla intensità della pressione, e per regolare il moto serve (113) il volano *NN*. L'albero motore porta inoltre gli organi destinati al servizio della macchina stessa, come sono quelli per far agire la tromba d'alimentazione della caldaia, le trombe del condensatore quando v'è: e quelli altresì per distribuire il vapore nel cilindro *F* in

guisa che agisca durante gl' intervalli opportuni ora sull'una, ora sull'altra base dello stantuffo.

Tutte queste parti si vedono nella figura 308, che rappresenta una sezione laterale della nostra macchina. Il disco *Q*, fissato perpendicolarmente all' albero motore *IL* in modo che il suo centro sia fuori dell' asse di rotazione, e però chiamato *eccentrico*, è abbracciato a sfregamento dolce da un anello connesso col tirante, che si articola coll' asta della tromba *R* destinata ad alimentare la caldaia spingendovi l' acqua pel tubo *A* (fig. 306). Un altro eccentrico *O* (fig. 308) con anello e tirante *P*, articolato coll' asta *G*, fa agire la *cassetta di distribuzione* entro la camera *BB*, ove il tubo adduttore *A* immette il vapore della caldaia. Osservando i due canali *E*, *D*, che vanno dalla camera *BB* alla cima ed al fondo del cilindro *FF*, e tenendo presente che il tubo *Y* comunica coll' atmosfera, si capisce tosto che, quando l'asta *G* è in alto, il vapore preme sotto lo stantuffo cieco *H*, mentre al disopra di esso non si esercita che la pressione atmosferica per *Y*, l' interno della cassetta ed il canale *E*; quando invece l'asta *G* è in basso, tali comunicazioni sono invertite.

Con due ruote coniche *T* la rotazione dell' albero si trasmette al *regolatore* a forza centrifuga *S* composto da una losanga articolata e due sfere di ghisa, le quali si allontanano tanto più quanto maggiore sia la velocità angolare, ed allontanandosi alzano il colletto *U* che è collegato mediante *V* al registro *X* del tubo adduttore *A*; in guisa che, quando la velocità supera un certo limite, viene a diminuire la luce libera per cui il vapore va al cilindro.

Per intender bene il giuoco combinato dello stantuffo *H* e della cassetta *G* osserviamo che nella posizione indicata dalla figura 308 lo stantuffo è all' estremità inferiore della sua corsa, e la cassetta di distribuzione si trova alla metà della propria, e chiude entrambe le comunicazioni *D*, *E* colla caldaia. La macchina si trova in un punto morto, che viene superato a spese della forza viva del volano. Superato il punto morto, si alzano stantuffo e cassetta contemporaneamente, e comincia ad aprirsi in *D* l' adito al vapore, nel mentre che la parte superiore del cilindro si mette in

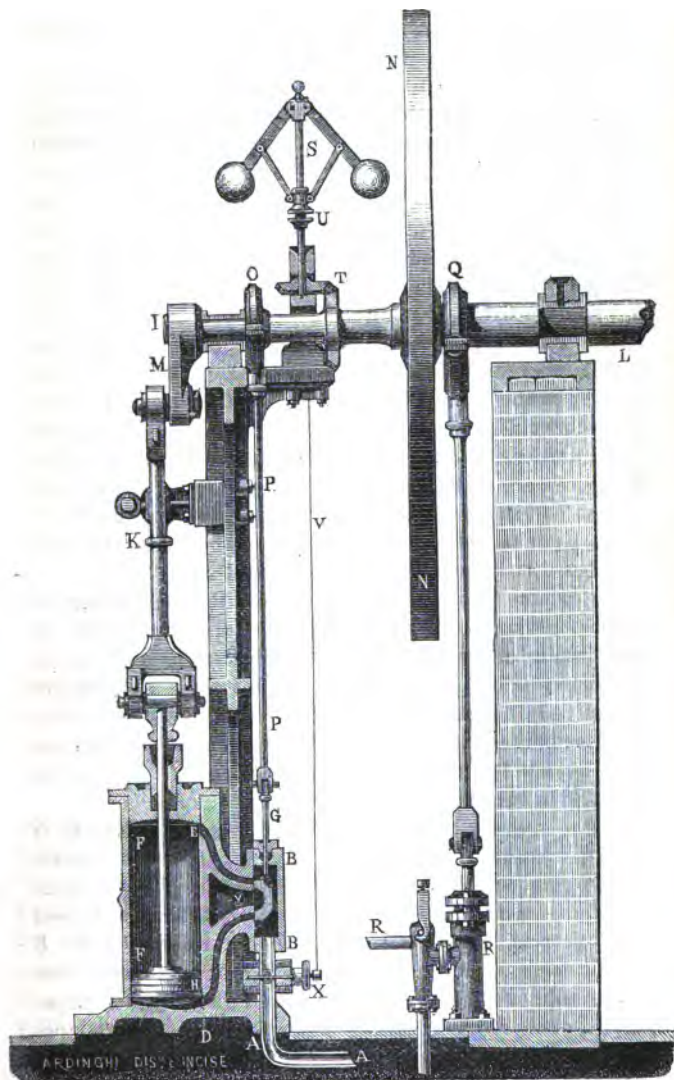



Fig. 308.

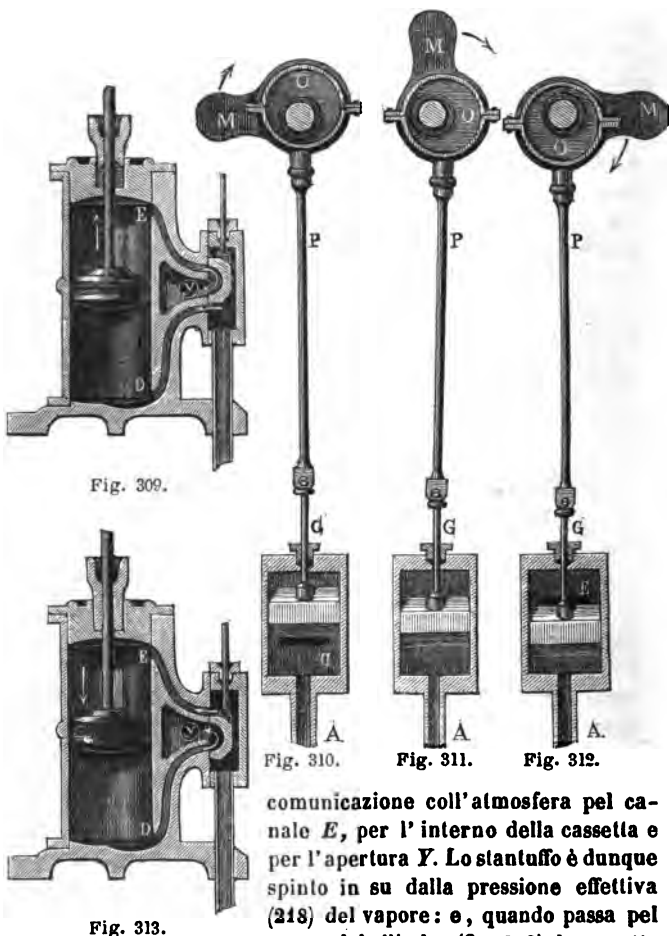



Fig. 309.

Fig. 310. Fig. 311. Fig. 312.

Fig. 313.

comunicazione coll'atmosfera pel canale *E*, per l' interno della cassetta e per l'apertura *Y*. Lo stantuffo è dunque spinto in su dalla pressione effettiva (218) del vapore: e, quando passa pel mezzo del cilindro (fig. 309), la cassetta (fig. 310) è giunta alla sommità della propria corsa.

Continuando lo stantuffo a salire, la cassetta comincia a scendere per richiudere tutte le comunicazioni quando lo stantuffo sia in cima e la macchina si trovi nel secondo punto

morto (fig. 311). Allora lo stantuffo retrocede, si stabilisce la comunicazione superiore *E* colla caldaia e l'inferiore *D* coll'aria, si arriva alla posizione indicata dalle figure 312 e 313, e così continua il giuoco.

456. Nelle **macchine ad espansione** viene chiuso l'accesso al vapore prima che lo stantuffo arrivi all'estremità del cilindro, mentre l'egresso deve rimanere libero fino in fondo: il che si può conseguire mediante le due placche *M*,*M* (fig. 314) aggiunte alla cassetta di distribuzione. Allora sopra una faccia dello stantuffo continua ad agire la pressione atmosferica e sull'altra il vapore agisce con una tensione via via minore, a misura che si espande. Con questo artifizio si trasforma in lavoro una maggior porzione del calore sottratto alla caldaia, e quindi v'ha economia.

Fig. 314.

457. Nelle **macchine a condensazione** il vapore, dopo aver agito sullo stantuffo, non è versato liberamente nell'atmosfera; ma è guidato al condensatore, dove regna una bassa temperatura in grazia di una quantità d'acqua fresca, che vi si fa arrivare con una tromba. Così la pressione, che si oppone al moto dello stantuffo, invece di essere di un'atmosfera, è solamente uguale alla tensione massima del vapore corrispondente alla temperatura del condensatore, ma a condizione che quivi non si trovi aria: e però bisogna con una seconda tromba estrarre continuamente quell'aria, che vi arriva disciolta nell'acqua e poi si sprigiona. Dunque, se da un lato il condensatore accresce la forza motrice, dall'altro richiede per funzionare il lavoro di due trombe; cosicchè nelle macchine ad alta pressione non si usa.

458. Non possiamo certamente trattenerci sui vari tipi di macchine, ma diremo una parola delle **locomotive**. Sic-

come interessa disporre di un lavoro rilevante in poco tempo, o per usare la locuzione già adottata (110), siccome bisogna che l'efficacia di queste macchine sia grande, così la vaporizzazione deve essere copiosa, ed a tal fine è mestieri che sia estesa la superficie di scaldamento (453) e che sia viva la combustione nel focolare. Conviene adunque adottare le caldaie tubulari ed attivare un forte richiamo d'aria sul combustibile.

La caldaia costituisce il corpo della locomotiva (fig. 315) ed è percorsa longitudinalmente da un fascio di tubi *BB*,

Fig. 315.

entro ai quali passano i prodotti della combustione, perchè spintivi dall'aria che nella corsa s'impegna nel ceneraio *C*

e perchè chiamati nel camino C' dai getti di vapore che erutta il tubo F, quando comunica col cilindro E. Questo artifizio è necessario perchè il camino non potrebbe avere l'altezza necessaria al richiamo per semplice differenza di densità fra i prodotti della combustione caldi e l'aria, come avviene comunemente. La macchina è dunque senza condensatore, e lavora all' alta pressione di 5 fino a 10 atmosfere.

Vi sono due cilindri, uno di qua e l'altro di là, che mediante l'asta dello stantuffo S ed il braccio R mettono in moto le loro manovelle applicate all' asse delle ruote: e le cose son disposte in modo che le manovelle si conservino ad angolo retto fra loro, affinchè il punto morto dell' una coincida col massimo momento di rotazione sull'altra. Manca il volano, perchè il convoglio ha massa abbastanza grande e si muove con sufficiente velocità per servire da regolatore. Il manubrio OI serve ad aprire il registro D affinchè il vapore passi dalla caldaia per D' alla cassetta di distribuzione. Il tubo d'alimentazione $H'H$ fa comunicare la caldaia col *tender*, ossia con quel carro che porta dietro alla locomotiva la provvista d'acqua e di combustibile. Il fischio è in G.

459. La determinazione del **lavoro motore di una macchina** non presenta difficoltà, quando si ammetta costante la pressione effettiva esercitata sullo stantuffo. Infatti basta che questa pressione, misurata in chilogrammi sopra 1^{m^2}, venga moltiplicata per la sezione del cilindro, per la corsa dello stantuffo e pel numero delle escursioni che questo compie o, ciò che torna lo stesso, pel volume del vapore che passa nel cilindro. Quindi consumando 1^{Kg} di vapore colla tensione massima di p atmosfere, che occupi v litri, il lavoro totale della macchina senza condensazione sarebbe di chilogrammetri $10,333(p-1)v$.

Ma nel caso della espansione la forza è variabile, e per assegnarne il lavoro non basta moltiplicarla pel cammino del suo punto d'applicazione: bisogna invece procedere come vedemmo al § 107 tracciando la curva, che ha per ascisse gli spazi percorsi e per ordinate le pressioni effettive corrispondenti.

460. Questa curva, chiamata **diagramma di Watt,**

viene descritta meccanicamente dall' **indicatore della pressione** (fig. 316), che consiste in un piccolo corpo di tromba *BB'* il cui stantuffo preme una molla a spirale *M* e porta un lapis di contro ad un foglio *z* disteso sopra una tavoletta. S'invita in *A* il corpo di tromba ad una base del cilindro della macchina, e, se il vapore agisce contro lo stantuffo, la deformazione della molla sarà proporzionale alla pressione effettiva. Con una funicella *STRQ* lo stantuffo della macchina comunica il proprio moto al foglio *z*. Così il lapis traccierà un diagramma analogo a quello disegnato nella figura, e per fissare l'idee supponiamo che l'indicatore sia in comunicazione colla parte superiore del cilindro.

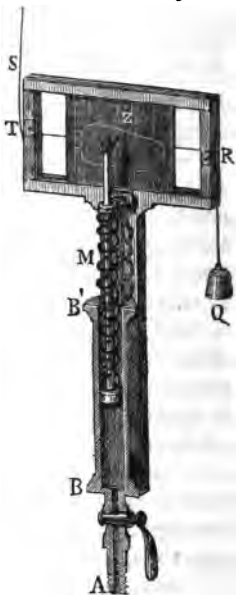



Fig. 316.

461. La figura 317 si riferisce ad una macchina a condensazione senza espansione: il tratto *AB* corrisponde alla discesa dello stantuffo, quando il vapore esercita una pressione effettiva di poco più di 1 atm.; il tratto *BC* è disegnato quando lo stantuffo si trova nel punto più basso, il tratto *CD* quando sale ed il vapore ha la tensione corrispondente alla temperatura del condensatore, quindi di pochi centimetri di mercurio; e, mentre lo stantuffo è nel punto più alto, si chiude il diagramma col tratto *DA*.

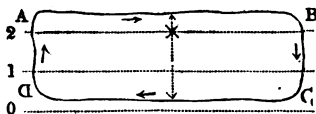



Fig. 317.

Una macchina a condensazione ed espansione

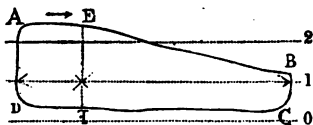
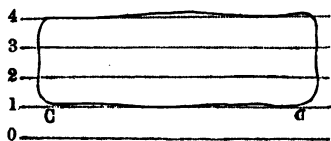



Fig. 318

fornisce una linea AE (fig. 318) mentre lo stantuffo scende a pieno vapore, un tratto EB il quale si abbassa a misura che il vapore si espande: e l'area $EBCF$ riesce proporzionale al lavoro eseguito dalla sola espansione.

Fig. 319.

Queste due curve sono proprie di macchine a condensazione ed a bassa pressione. Le altre due (fig. 319 e 320) sono invece di macchine ad alta pressione e senza condensazione, e però il tratto CD, corrispondente al ritorno dello stantuffo, si confonde quasi colla retta rappresentante la pressione di 1 atmosfera: la prima è senza e la seconda con espansione.

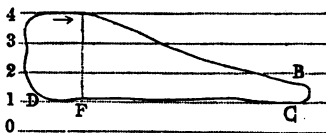



Fig. 320.

Tutti questi diagrammi suppongono che le varie macchine funzionino regolarmente: nel caso di qualche irregolarità la loro forma cambia, ed anzi si ricorre appunto all'indicatore volendo scoprire i vizi della macchina per correggerli.

462. Imparato così a determinare il lavoro di una macchina, si presenta la questione di vedere quanto carbone bisogna bruciare per ottenerlo: e la pratica ha mostrato che nei casi migliori realizzati finora non se ne richiede meno di 1^{Kg} per un cavallo-vapore e per ora, ossia (100) per ottenere $60 \times 60 \times 75^{Kgm}$, e con macchine di piccola efficacia il consumo di carbone arriva sino 6^{Kg}. Ma noi sappiamo (321) che 1^{Kg} di carbone svolge bruciando 8000 calorie, che sono equivalenti (314) a 8000×425^{Kgm}; dunque nei casi migliori non si utilizzano che:

$$\frac{60 \times 60 \times 75}{8000 \times 425} = \frac{27}{340}$$

dell'energia potenziale dell'affinità fra carbonio ed ossigeno, cioè meno dell'8 per 100.

Vi è adunque uno spreco enorme d'energia, ed inte-

ressa rintracciarne le cagioni per vedere se sia possibile attenuarle. A tal fine scinderemo il problema in due, studiando da prima l'apparecchio di combustione e la caldaia, poi ricercando qual parte dell'energia consegnata al vapore venga trasformata in lavoro meccanico.

463. 1° Notiamo intanto che, se 1^{Kg} di litantrace svolge 8000 calorie quando *brucia completamente*, ne svolge di meno nei nostri forni, perchè della polvere di carbone e degli idrocarburi, o sfuggono incombusti dal camino, o formano la fuliggine; perchè dei pezzetti di carbone cadono sotto la grata nel ceneraio.

2° Il calore svolto non passa tutto entro la caldaia, ma si comunica in parte ai corpi vicini per conduzione ed irraggiamento.

3° V'ha di più. Per chiamare sotto la grata l'aria necessaria alla combustione, e per imprimerle una forza viva sufficiente a vincere gli attriti che incontra, è necessario un lavoro che viene eseguito a spese del calore svolto.

I prodotti della combustione, l'azoto passato attraverso al combustibile e l'ossigeno sfuggito fra i vani senza combinarsi costituiscono un miscuglio gasoso, il quale sarà spinto dalla pressione atmosferica a salire nel camino per la stessa ragione che salgono le mongolfiere (250), e l'aria gli terrà dietro per la porta del ceneraio; ma bisognerà che quel miscuglio esca dalla bocca del camino più caldo dell'aria esterna (almeno di 200° come suggerisce la pratica): e porterà con sè un buon numero di calorie.

Per tutte queste ragioni nelle caldaie tubulari non si è arrivati ad ottenere più di $8^{Kg},5$ di vapore per 1^{Kg} di carbone, e non più di 5 nelle caldaie con bollitori, che funzionino continuamente. E noi d'altra parte sappiamo che per trasformare 1^{Kg} d'acqua a 0° in vapore colla tensione di 5 atm., ossia (419) alla temperatura di circa 152°, si richiedono (446) calorie:

$$606,5 + 0,305 \times 152 = 652,86$$

e quindi 1^{Kg} di carbone, che svolge 8000^{cal}, dovrebbe vaporizzare in queste condizioni $12^{Kg},25$ d'acqua; cosicchè nel

caso più propizio non si utilizzano nemmeno $^{5}/_{7}$ del calore di combustione, che però sono il 70 per 100, mentre il rendimento complessivo della macchina a vapore è (462) dell' 8 per 100. Dunque è ben più grave la perdita fra la caldaia e l'albero motore, che non sia nella generazione del vapore.

464. Nel cilindro il vapore esercita una pressione alquanto minore che in caldaia a causa del lavoro che deve eseguire nel passare per il canale di comunicazione; del pari la contropressione sull' altra faccia dello stantuffo è per lo stesso motivo alquanto maggiore di quella che regna nel condensatore. Così la forza motrice, che è la differenza fra queste due pressioni, ed il suo lavoro vengono a diminuire. Poi vi sono le perdite di calore attraverso la parete del cilindro, le perdite di lavoro per gli attriti degli organi di trasmissione dal cilindro all' albero, il lavoro della pompa di alimentazione e di quella per estrarre l'aria dal condensatore (457), quando la macchina ne è provvista. Ma v' ha di peggio. Il vapore non abbandona mai il cilindro alla temperatura medesima del condensatore o dell' atmosfera, perchè, in causa del volume grandissimo che assumerebbe e della debole forza motrice che produrrebbe, non si può spingere l' espansione (456) a tale estremo. Dunque il vapore, che è rifiutato, ha una temperatura ben superiore a 0°, e porta con sè una buona parte del calore speso a generarlo.

465. D' altro canto, concesso anche che si potessero eliminare tutte queste cause di perdita, non sarebbe mai possibile utilizzare, in una produzione *continuata* di lavoro, tutto il calore sottratto alla sorgente; poichè una certa quantità bisognerebbe sempre versarla nel condensatore. E noi ci occuperemo ora di questo punto capitale che conduce a stabilire la **seconda legge della termodinamica**, essendo la prima quella che assegna un valore costante all' equivalente dinamico della caloria (318).

La continuità del processo richiede che la sostanza adoperata nella macchina (sia essa un vapore, un gas, od altro) ritorni, dopo aver subite le opportune trasformazioni, nelle condizioni iniziali di volume, pressione e temperatura per ricominciare la serie delle trasformazioni medesime.

Così, per esempio, il vapore passa dalla caldaia nel cilindro, ivi perde calore per eseguire il lavoro meccanico, poi va al condensatore assumendovi lo stato liquido, e l'acqua di condensazione ritorna in caldaia, dove viene ripristinata allo stato di vapore.

466. Ora, una sostanza, che subisca delle successive variazioni di temperatura, di pressione e di volume e poi ritorni nelle condizioni primitive, compie, come si suol dire, un **ciclo chiuso di trasformazioni.** Ed è chiaro che, se vogliamo trovare una relazione fra il calore sottratto alla sorgente ed il lavoro eseguito, dovremo analizzare quello che avviene durante tutto un ciclo chiuso; giacchè, abbandonando la sostanza in condizioni diverse dalle iniziali, potrebbe darsi che il calore scomparso avesse dato origine, oltre al lavoro esterno, anche al lavoro molecolare interno (394) nella sostanza: oppure che quest' ultimo avesse contribuito, insieme col calore, a darci il lavoro esterno da noi misurato.

467. Il **ciclo di Carnot**, se fosse realizzabile, costituirebbe la più semplice macchina a fuoco. Noi, prescindendo dalla sua possibilità pratica, dobbiamo prendere a studiarlo in vista della sua grande importanza teorica.

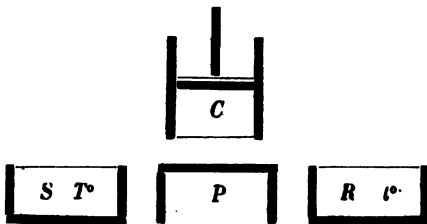



Fig. 321.

Nella macchina ideale di Carnot la sostanza attiva non deve scambiare calore coll'esterno, se non che a due temperature fisse ed invariabili: quella della sorgente S e quella del condensatore o refrigerante R. Perciò imaginiamola

rinchiusa in un cilindro C (fig. 321) colla parete laterale e collo stantuffo perfettamente impervi al calore, e col fondo perfettamente conduttore per metterlo in contatto colla sorgente S o col refrigerante R, le cui temperature T e t supporremo che non mutino per effetto del calore trasmesso. Supponiamo anche d'avere un piano P che impedisca la trasmissione coll'esterno, quando il cilindro vi sia appoggiato sopra.

Il ciclo è rappresentato dal diagramma (460) della figura 322 e consta delle seguenti quattro trasformazioni:

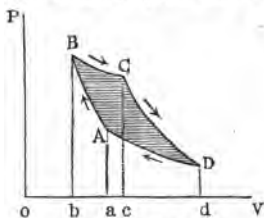
1ª La sostanza ha in principio la temperatura t del refrigerante, il volume oa, la pressione aA e viene compressa, mentre il cilindro si trova sul piano P (fig. 321), e perciò senza perder calore, fino a che acquisti la temperatura T della sorgente. I vari stati per cui passa sieno rappresentati (fig. 322) dai punti della curva AB (che si chiama *adiabatica*). Il lavoro speso nella compressione sia L'.

Fig. 322.

2ª Pongasi il cilindro sulla sorgente S (fig. 321), si lasci espandere la sostanza mentre rimane alla temperatura costante T, cosicchè siano rappresentati i suoi stati successivi (fig. 322) dalla curva BC (*isoterma*). Il calore sottratto alla sorgente sia Q ed il lavoro eseguito dalla macchina L_1.

3ª Si rimettà il cilindro sul piano P (fig. 321) e si lasci continuare l'espansione della sostanza, impedendo ogni scambio di calore coll'esterno, fino a che sia ripristinata la temperatura t. La trasformazione sia rappresentata (fig. 322) dall'arco CD (di *adiabatica*). Il nuovo lavoro eseguito dalla macchina sia L_2.

4ª Venga finalmente il cilindro in contatto col refrigerante R, e la sostanza sia compressa seguendo l'arco di isoterma DA, che chiude il ciclo. Sia q il calore ceduto al refrigerante, e sia L'' il lavoro speso nella compressione.

468. Per la prima legge della termodinamica il lavoro totale $L = -L' + L_1 + L_2 - L''$, guadagnato nel ciclo ed

espresso dall'area *ABCD*, dovrà essere equivalente al calore scomparso, dovrà essere cioè (318):

$$L = 425\,(Q - q).$$

E si presenta la questione se, date le temperature T e t della sorgente e del refrigerante, sia possibile ideare un'altra macchina la quale, con un ciclo diverso, possa compiere lo stesso lavoro L, sottraendo alla sorgente meno calore.

Per decidere la cosa osserveremo che **il ciclo di Carnot è invertibile**, cioè è tale che, tenendo ferme tutte le circostanze in cui avviene, le varie trasformazioni, ond'è composto, possono succedersi in ordine inverso di modo che la sostanza passi successivamente per i medesimi stati; il che corrisponderà sul diagramma (fig. 322) al moto del punto, che li rappresenta, lungo le medesime curve dianzi considerate, ma da A per D verso C e B contrariamente alle freccie.

Il ciclo è invertibile perchè sono sodisfatte le seguenti condizioni: 1ª la sostanza non scambia calore che con corpi, la cui temperatura è infinitamente vicina alla sua; 2ª la pressione esterna dev' essere sempre infinitamente poco diversa dalla forza elastica della sostanza; 3ª non si spende calore a vincere attriti od altre resistenze. Infatti è chiaro che, se in una delle trasformazioni la sostanza cedesse per semplice conduzione del calore ad un corpo più freddo, non potrebbe poi avvenire la trasmissione inversa; che, se per esempio, l'aria compressa erompesse, dilatandosi, nel vuoto, non potrebbe poi tornare indietro al volume primitivo; che se in fine del lavoro meccanico andasse impiegato a vincere l'attrito, sarebbe impossibile trasformare poi direttamente in lavoro il calore così svolto.

469. Essendo il ciclo invertibile, la sostanza, che lo compia in ordine inverso, richiederà esattamente lo stesso lavoro L per versare nella sorgente il calore Q, sottraendo il calore q al refrigerante.

Ebbene: ricerchiamo a quali conseguenze conduca l'ipotesi che possa darsi un'altra macchina M, la quale

fornisca il medesimo lavoro L di una macchina invertibile I, togliendo alla sorgente una quantità di calore Q' minore di quella Q, che sottrae la I.

Se esistesse una tal macchina M, potremmo adoperarla a produrre il lavoro L necessario a far percorrere il ciclo in ordine invertito alla macchina I: e così potremmo con queste due macchine accoppiate versare nella sorgente la quantità di calore $Q - Q'$, togliendola al refrigerante, senza che dopo ciò rimanesse traccia di verun altra trasformazione: potrebbe cioè del calore passare senza più da un corpo freddo ad uno caldo: la qual cosa si riconobbe contraria a tutte le esperienze fin qui eseguite, purchè rettamente interpretate.[1]

Dunque una macchina invertibile è migliore d'un'altra qualunque, e per conseguenza tutte le macchine invertibili danno il medesimo effetto utile, che è il massimo. E però possiamo enunciare la seconda legge della termodinamica (465), che cioè *la ragione della massima quantità di calore utilizzabile* $Q - q$ *alla quantità* Q, *sottratta alla sorgente, non dipende dalla sostanza usata nella macchina; ma dipende unicamente dalle temperature* Θ *e* θ *della sorgente e del refrigerante.*

470. Questa legge dà il modo di stabilire una **scala assoluta delle temperature.** Infatti, rammentiamoci che la scelta del termometro ad aria, consigliata da ragioni di comodità, non è meno arbitraria di quella del termometro a mercurio. È vero che, come l'aria, si dilatano all'incirca tutti gli altri gas; ma questa è una semplice approssimazione: e poi perchè preferire i gas come sostanza termometrica? Forse perchè uguali quantità di calore vi producono uguali cambiamenti di volume. Ma anche questa è una legge semplicemente approssimata entro gli stretti confini delle nostre esperienze; nè potrebbe servire di base

[1] Si potrebbe tuttavia temere che un bel giorno sorgesse un uomo sagace ad inventare una disposizione sperimentale, che effettuasse tale trasmissione di calore. Ma oramai il timore è vano; poichè ne fu dimostrata l'impossibilità con metodo rigoroso, per quanto a noi inaccessibile. Come la prima legge di termodinamica è in fondo la legge dell'equivalenza del lavoro e della forza viva (105) applicata ai moti molecolari; così pure la seconda deriva dai principii generali della Meccanica.

ad una teoria. La seconda legge ora enunciata statuisce invece una relazione costante, per tutte le sostanze, fra due temperature e due quantità di calore.

Possiamo adunque stabilire una definizione quantitativa delle temperature, valevole per tutte le sostanze, convenendo che la temperatura Θ della sorgente stia all'altra θ del refrigerante come la quantità di calore Q, sottratta alla sorgente da una macchina invertibile, sta alla quantità q ceduta al refrigerante:

$$\frac{\Theta}{\theta} = \frac{Q}{q}$$

e quindi:

$$\frac{\Theta - \theta}{\Theta} = \frac{Q - q}{Q}.$$

Se poi supponiamo che Θ sia la temperatura di ebollizione dell'acqua, che θ sia quella di congelazione, e se continuiamo ad ammettere che quest'intervallo abbracci 100°, otterremo una scala delle temperature che si dimostra coincidere con quella del termometro a gas perfetto da noi studiata ai §§ 401 e 402.

Non possiamo qui ripetere i calcoli a ciò necessari; ma vogliamo porre in chiaro che, se allora abbiamo stabilito lo **zero assoluto** per semplice artifizio senza che avesse riscontro nella realtà delle cose, ora siamo in grado di attribuirgli un significato reale. Infatti dalla formula precedente si ricava:

$$\theta = \Theta \frac{q}{Q}$$

e risulta $\theta = 0$ quando sia $q = 0$, cioè quando la macchina invertibile trasformi in lavoro la totalità del calore Q tolto alla sorgente, senza punto versarne nel refrigerante. Una temperatura inferiore a questa sarebbe impossibile senza ledere la prima legge della termodinamica, e con essa il principio della conservazione dell'energia.

Siccome l'aria si comporta presso a poco come un gas perfetto; così vediamo che, servendoci del termometro ad aria, non ci scostiamo sensibilmente, nelle circostanze ordinarie, dalla nuova scala delle temperature assolute.

Per assegnare poi di quanti gradi lo zero assoluto si trovi più basso del punto di congelazione dell'acqua furono seguiti vari metodi senza giungere a risultati numerici pienamente concordi. Ma ad ogni modo non dovrebb'essere lontano dai —273°, come abbiamo di già veduto.

471. Colla scorta della seconda legge della termodinamica possiamo calcolare quale sia il massimo effetto utile d'una macchina a vapore.

Supponiamo che funzioni alla pressione di 5 atmosfere, cui corrispondono (463) circa 152° C. equivalenti alla temperatura assoluta $\Theta = 273 + 152 = 425°$; e che il refrigerante sia a 40° C, cioè che sia $\theta = 273 + 40 = 313$.

Se, per Q calorie tolte alla sorgente, una macchina perfetta, cioè invertibile, utilizza calorie $Q - q = \frac{\Theta - \theta}{\Theta} Q$, per ogni caloria non se ne potranno mai utilizzare più di $\frac{\Theta - \theta}{\Theta} = \frac{112}{425} = 0{,}264$, ossia il 26 per 100 circa; ed anzi questo valore dell'effetto utile va considerato come un limite teorico, cui ci si potrà avvicinare più o meno senza raggiungerlo mai.

E per giudicare quanto ne siano ancor lontane le nostre macchine, richiamiamo che non consumano mai meno di 1^{Kg} di combustibile per cavallo e per ora, ossia per produrre $75 \times 60 \times 60 = 270000^{Kgm}$ equivalenti a $270000 : 425 = 635$ calorie e che delle 8000 calorie fornite da 1^{Kg} di litantrace ne passano in caldaia (463) sole $\frac{5}{7}\, 8000 = 5700$ circa; cosicchè finora non si è conseguito un effetto utile maggiore del $\frac{635 \times 100}{5700} = 11$ per 100 circa, invece del 26 per 100, che darebbe la teoria.

472. Il rendimento teorico $\frac{\Theta - \theta}{\Theta} = 1 - \frac{\theta}{\Theta}$ si può aumentare o elevando la temperatura Θ della caldaia od abbassando quella θ del condensatore. Ma quest'ultima non può essere in pratica minore di 25° C, nè quella può oltrepassare i 180°, cui corrisponde (419) una tensione di 10 atmosfere, senza mettere a repentaglio la caldaia.

uniforme, più o meno alta, poco importa: l'energia sussisterà ancora eternamente senza alcuna diminuzione; ma non potrà più trasformarsi. Non che la vita, qualsiasi altro fenomeno, per quanto semplice, sarà reso impossibile!

Ma non bisogna sgomentarsi, poichè il nostro sistema solare ha ancora tanta energia disponibile da consentire una permanenza di tutti i fenomeni naturali per un tempo rispetto al quale i 6000 anni della storia umana sono un nulla.

FINE DEL VOLUME SECONDO.